

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



Desenvolvimento de Materiais de Cátodo para Baterias de Ião Lítio à base de Polímeros Condutores com Dopagem Pseudo- Catiónica

Ariana Silva

Trabalho realizado sob a supervisão de
Orientador: Professor Jorge P. Correia (Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa)

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e Ambiente

Dissertação

2015

Resumo

Com intuito de se encontrar cátodos com elevado desempenho para baterias de íão lítio, os fenómenos de transferência de massa que ocorrem durante a conversão redox de filmes electricamente condutores são estudados neste trabalho. O material de cátodo deve ser leve e capaz de incorporar lítio enquanto se descarrega a bateria (redução) e que o expulse durante a carga da mesma (oxidação).

Os fenómenos de transferência de massa que ocorrem durante a conversão redox de filmes de polietilenodioxítiofeno dopados com poliestirenosulfonato de sódio (PEDOT:PSS) são investigados por métodos electroquímicos acoplados a Microgravimetria (EQCM), Deflexão de Raio Laser/Técnica de Efeito de Miragem (PBD) e Elipsometria *in-situ* em dois solventes diferentes contendo LiClO_4 .

Estes filmes poliméricos foram sintetizados de forma potenciostática e potenciodinâmica sobre eléctrodos de platina a partir de soluções aquosas contendo o monómero (10 mM EDOT) e o dopante PSS (0.1 M NaPSS).

Para o caso dos crescimentos potenciostáticos, aplicou-se um potencial de 900 mV ao eléctrodo durante 120 segundos. Após a síntese procedeu-se à sua caracterização, numa gama de potencial entre -400 e 400 mV com uma velocidade de varrimento constante de 50 mVs^{-1} .

No caso dos crescimentos potenciodinâmicos, utilizou-se uma gama de potenciais entre -850 e 850 mV. Também se procedeu à caracterização dos filmes obtidos na mesma gama de potenciais que a empregue para o estudo dos filmes sintetizados a potencial constante e com a mesma velocidade de varrimento.

A informação combinada de PBD e EQCM permitiu distinguir os fluxos de massa do solvente e dos iões, que foram resolvidos individualmente. A informação adquirida pela elipsometria quer durante a síntese do polímero quer durante o processo de conversão redox foi tratada matematicamente e ajustada a um modelo físico adequado a fim de aferir a espessura do filme polimérico e as variações das suas constantes dieléctricas decorrentes dos fluxos de carga e de massa na matriz polimérica.

Os dados revelaram uma dopagem pseudo-catiónica quase ideal e bastante rápida, sendo a participação dos catiões lítio dominante no processo de conversão. Depois de efectuados vários ciclos de conversões carga/descarga do PEDOT:PSS demonstrou-se a elevada estabilidade das respostas eléctricas e de transferência de massa dos eléctrodos modificados.

Palavras-Chave: Baterias Íão Lítio, PEDOT:PSS, EQCM, Elipsometria, PBD.

Abstract

In order to find cathodes for lithium ion batteries, the mass transfer phenomena occurring during the redox conversion of electrically conductive films is studied in this work. The cathode material should be lightweight and capable of incorporating lithium as the battery is discharged (reduction) and the expelling during charging (oxidation).

The mass transfer phenomena taking place during the redox conversion of PEDOT:PSS films is investigated by coupling electrochemical methods with Microgravimetry (EQCM), Probe Beam Deflection (PBD) and in-situ Ellipsometry in two different organic solvents containing LiClO_4 .

Polymeric films were potentiostatically and potentiodynamically synthesized onto platinum electrodes from aqueous solutions containing the monomer (10 mM EDOT) and the dopant (0.1 M NaPSS).

In the case of potentiostatic growth, a potential of 900 mV was applied to the electrode for 120 seconds. After the synthesis the modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry in a potential range between -400 and 400 mV at a scan rate of 50 mVs^{-1} .

In case of potentiodynamic growth, the electrode potential was scanned in the range from -850 to 850 mV. The modified electrode characterization was carried out under the same conditions as employed to investigate the behaviour of the potentiostatically grown films.

The combined information of the PBD and EQCM allows distinguishing the solvent mass fluxes from that of the ions that can be resolved individually. The ellipsometric information acquired both in the course of the synthesis and during the redox conversion process was mathematically treated and fitted to a suitable physical model in order to monitor the film thickness and dielectric constants change imparted by the mass fluxes in the polymer matrix.

The data revealed a quite fast quasi-ideal pseudo-cationic doping being the lithium cation participation in the conversion the dominant process. Long runs of charging/discharging conversions of the PEDOT:PSS demonstrated the high stability of electric and mass transfer responses of the modified electrodes.

Keywords: Lithium Ion Batteries, PEDOT:PSS, EQCM, Ellipsometry, PBD.

Índice

Resumo.....	ii
Abstract	iii
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas.....	vi
Agradecimentos.....	vii
Simbologia e Notações.....	viii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Baterias: Perspectiva Histórica.....	1
1.2. Baterias de <i>Li-Ion</i>	2
1.3. Polímeros Condutores: PEDOT:PSS	5
Capítulo 2 – Experimental.....	7
2.1. Electropolimerização.....	7
2.1.1. Crescimento Potenciostático	8
2.1.2. Crescimento Potenciodinâmico	8
2.2. Caracterização Electroquímica.....	9
2.2.1. Descrição	9
2.2.2. Metodologia	13
2.3. Microgravimetria.....	13
2.3.1. Descrição	13
2.3.2. Metodologia	15
2.4. Efeito Miragem – <i>Probe Beam Deflection</i>	16
2.4.1. Descrição	16
2.4.2. Metodologia	18
2.4.3. Convolução Temporal	22
2.5. Elipsometria	24
2.5.1. Descrição	24
2.5.2. Metodologia	26
Capítulo 3 – Resultados e Discussão.....	28
3.1. Electrosíntese do PEDOT:PSS	28
3.1.1. Crescimento Potenciodinâmico	28
3.1.2. Crescimento Potenciostático	29
3.2. Estudo do Crescimento do PEDOT:PSS por Elipsometria	30
3.3. Estudo do Comportamento Redox do PEDOT:PSS por EQCM.....	35
3.4. Estudo do Comportamento Redox do PEDOT:PSS por PBD.....	45
Capítulo 4 – Conclusões.....	49
Referências Bibliográficas	50

Índice de Figuras

Figura 1 – Componentes da bateria de Bagdad. [6].....	1
Figura 2 – Esquema da carga/descarga de uma bateria de ião lítio. Adaptado de: [10]	2
Figura 3 – Comparação entre diferentes tipos de baterias recarregáveis no que concerne às densidades de energia volumétrica e específica. [13].....	3
Figura 4 – Estimativa do mercado da bateria de ião lítio para 2020, por tipo de aplicação. [15].....	4
Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de PEDOT. [22]	5
Figura 6 – Esquema da estrutura química de PEDOT:PSS [23].....	6
Figura 7 – Eléctrodos Utilizados: eléctrodo de trabalho (A), eléctrodo de referência (B) e contra-eléctrodo (C).	7
Figura 8 – Célula Electroquímica utilizada para a síntese do PEDOT:PSS e sua caracterização electroquímica.	8
Figura 9 – Perfil de varrimento de potencial em função do tempo num ensaio de voltametria cíclica. [25].....	9
Figura 10 – Voltametria de varrimento linear: À esquerda: variação do potencial com o tempo; À direita: variação da corrente com o potencial. [26].....	10
Figura 11 – Voltamograma para um sistema reversível. [26].....	11
Figura 12 – Evolução da resposta voltamétrica de um sistema redox à medida que se acentua o seu carácter de irreversibilidade. [26]	12
Figura 13 – Cristal de Quartzo. [30].....	13
Figura 14- Cristal Piezoeléctrico e esquema do mesmo. Esquema adaptado de: [28].....	14
Figura 15 – A: Célula de Teflon; B: Célula de Teflon, <i>o-rings</i> e eléctrodo de trabalho.....	15
Figura 16 – Montagem do Sistema com analisador de frequência e contra-eléctrodo.	16
Figura 17 – Ilustração do Efeito Miragem. Baseado na lenda do “Holandês voador” (slides da UC Estrutura e Caracterização de Superfícies e Interfaces).	17
Figura 18 – Esquema da Deflexão de um feixe luminoso quando atravessa uma região em que se estabeleceu um gradiente de índice de refração. [34]	18
Figura 19 – Esquema da montagem do efeito miragem. 1 – Laser He-Ne, 2 – Lente de quartzo, 3 – Suporte da célula e eléctrodos com microcontrolo de posição, 4 – Fotodetector de posição, 5 – Célula electroquímica...19	19
Figura 20 – <i>Cuvette</i> de Quartzo.	19
Figura 21 – Montagem experimental da <i>cuvette</i> e eléctrodos.....	20
Figura 22 – Controlador de posição Oriel.	20
Figura 23 - Amplificador Diferencial.	21
Figura 24 - Convenção de sinal utilizado neste trabalho. [38]	22
Figura 25 – Esquema do retardamento de propagação causado pela difusão das espécies entre a superfície do eléctrodo (onde ocorre a transferência de carga) e o laser (onde se detecta a transferência de massa). [38]....	22
Figura 26 – Esquema do uso da ferramenta matemática da convolução. [38].....	23
Figura 27 - Princípio da Elipsometria - reflexão especular de um feixe linearmente polarizado por uma superfície. [41].....	25
Figura 28 – Montagem do sistema, elipsómetro ligado a computador e potenciostato (à esquerda).	26
Figura 29 – Potenciostato utilizado em conjunto com a elipsometria.	26
Figura 30 - Em cima: Esquema de montagem da célula. Em baixo: Célula utilizada e eléctrodos.	27
Figura 31 – Crescimento Potenciodinâmico de PEDOT:PSS em solução aquosa de 10 mM de EDOT e NaPSS a 0.1 M, para potenciais compreendidos entre -850 mV e 850 mV e velocidade de varrimento de 20 mVs ⁻¹	28
Figura 32 – Cronoamperograma do crescimento de PEDOT:PSS em solução aquosa de 10 mM de EDOT e NaPSS a 0.1 M, para potenciais constantes aplicados de 850 mV e 900 mV.....	29
Figura 33 – Cronoamperograma registado durante o crescimento potenciostático do PEDOT:PSS na célula de elipsometria a 900mV durante 120s.	30
Figura 34 – Parâmetros elipsométricos registados durante o crescimento potenciostático do PEDOT:PSS (<i>vd.</i> Figura 33).	31
Figura 35 - Dados elipsométricos experimentais (pontos) e evolução simulada de Δ e Ψ (linhas) de um filme composto por uma camada homogénea.	32
Figura 36 – Dados experimentais elipsométricos (pontos) e evolução simulada de Δ e Ψ (linhas) de um filme composto por duas camadas homogéneas.	32
Figura 37 –Parâmetros elipsométricos do crescimento potenciodinâmico.	33
Figura 38 - Representações Δ vs. Ψ registados aos valores de potencial assinalados, no varrimento anódico, durante o crescimento potenciodinâmico do PEDOT:PSS. As linhas representadas apenas unem cada série de pontos para uma melhor visualização e não correspondem ao resultado de qualquer simulação.....	34

Figura 39 – Representações Δ vs. Ψ registados aos valores de potencial assinalados, no varrimento catódico, durante o crescimento potenciodinâmico do PEDOT:PSS. As linhas representadas apenas unem cada série de pontos para uma melhor visualização e não correspondem ao resultado de qualquer simulação.	34
Figura 40 – Caracterização voltamétrica do filme PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 41 – Variação da carga com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 42 – Variação da frequência de vibração do eléctrodo modificado com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	37
Figura 43 – Evolução da corrente ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$	38
Figura 44 – Evolução da carga ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$	38
Figura 45 – Evolução da frequência de vibração ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$	39
Figura 46 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$; largura de impulso de 3 s.	39
Figura 47 – Detalhe da resposta conseguida nos primeiros e últimos impulsos de potencial ilustrados na Figura 46.	40
Figura 48 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante um segundo conjunto de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$; largura de impulso de 3 s.	40
Figura 49 – Caracterização voltamétrica do filme PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	41
Figura 50 – Variação da carga com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	42
Figura 51 – Variação da frequência de vibração do eléctrodo modificado com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO ₄ em CH ₃ CN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	42
Figura 52 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$; largura de impulso de 2 s.	43
Figura 53 – Detalhe da resposta conseguida nos primeiros e últimos impulsos de potencial ilustrados na Figura 52.	43
Figura 54 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante um segundo conjunto de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$; largura de impulso de 2 s.	44
Figura 55 – Voltamograma e deflectograma simultaneamente registados durante a caracterização do comportamento redox do filme PEDOT:PSS crescido em modo potenciodinâmico. 0,1M LiClO ₄ em C ₄ H ₆ O ₃ ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	45
Figura 56 – Caracterização do filme PEDOT:PSS crescido em modo potenciostático e deflexão.	46
Figura 57 – Funções de transferência empregues neste trabalho considerando difusão linear semi-infinita das espécies iónicas.	47
Figura 58 – Deflectograma experimental (vermelho) e corrente convoluída (verde) em função do tempo, correspondentes à caracterização dos processos redox do filme apresentada na Figura 56.	47
Figura 59 – Deflectograma experimental (vermelho) e corrente convoluída (verde) em função do potencial, correspondentes à caracterização dos processos redox do filme apresentada na Figura 56.	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Algumas vantagens e desvantagens das baterias de Ião Lítio. [7] [14].	3
---	---

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer ao meu orientador e professor Jorge Palma Correia pelos ensinamentos e toda a ajuda disponibilizada para a concretização desta tese. Agradecer ainda a todo o Grupo de Electroquímica Interfacial da FCUL pelo apoio, ajuda, companheirismo e sentido de enquadramento.

Agradecer a todos os meus amigos que, de alguma forma ou de outra, me ajudaram e acompanharam durante este meu revolto percurso.

Como não poderia deixar de ser, um especial e forte agradecimento aos meus pais, que sempre estiveram comigo a apoiar-me nesta e em todas as fases da minha Vida.

Simbologia e Notações

A	Área Activa da Superfície do Eléctrodo (cm^2)
c	Concentração (mol cm^{-3})
c_i	Concentração da espécie i (mol cm^{-3})
c_0^∞	Concentração da espécie O no seio da solução (mol cm^{-3})
C_f	Sensibilidade Integrada da Microbalança (g Hz^{-1})
D	Coeficiente de Difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
D_0	Coeficiente de Difusão da espécie O ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
E	Diferença de Potencial Aplicada ao Eléctrodo (V)
E^o	Potencial Padrão do Par Redox (V)
E_p	Potencial de Pico; índice “ a ”: anódico, índice “ c ”: catódico (V)
ΔE	Diferença entre potencial de pico anódico e catódico (V)
\vec{E}_p^{inc}	Intensidade do vector campo eléctrico incidente na superfície paralelo ao plano de incidência
\vec{E}_p^{ref}	Intensidade do vector campo eléctrico reflectido pela superfície paralelo ao plano de incidência
\vec{E}_s^{inc}	Intensidade do vector campo eléctrico incidente na superfície perpendicular ao plano de incidência
\vec{E}_s^{ref}	Intensidade do vector campo eléctrico reflectido pela superfície perpendicular ao plano de incidência
F	Constante de Faraday (C mol^{-1})
f_0	Frequência de ressonância do cristal de quartzo (Hz)
Δf	Variação de Frequência (Hz)
h_i	Factor de Escala da Extensão do Fluxo (rad s cm mol^{-1})
i_p	Corrente de Pico; índice “ a ”: anódico, índice “ c ”: catódico (A)
k	Coeficiente de Extinção
k_i	Participação Relativa que cada Espécie tem no Fluxo de Massa
L	Comprimento do Eléctrodo (cm)
Δm	Variação de Massa (g)
n	Índice de Refracção; Número de electrões envolvidos num processo redox
n_α	Número de electrões transferidos até ao passo determinante da velocidade da reacção
\hat{n}	Índice de Refracção Complexo
$[\text{Ox}]$	Concentração da espécie oxidada (mol dm^{-3})
R	Constante dos Gases Perfeitos ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
\hat{r}_s	Coeficiente de Reflexão de Fresnel da componente perpendicular ao plano de incidência
\hat{r}_p	Coeficiente de Reflexão de Fresnel da componente paralela ao plano de incidência
$[\text{Red}]$	Concentração da espécie reduzida (mol dm^{-3})
T	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
x	Distância entre Eléctrodo e o Feixe laser (cm)
z_i	Carga da espécie i
α	Coeficiente de transferência ou de simetria; coeficiente de absorção (cm^{-1})
Δ	Ângulo de Fase ($^\circ$)
η	Viscosidade (mPa s)
λ	Comprimento de onda (cm)
μ_q	Módulo de Deformação do Quartzo ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$)
v	Velocidade de Varrimento (Vs^{-1})
Ψ	Ângulo Azimutal ($^\circ$)
ρ	Densidade (g cm^{-3})
ρ_q	Densidade do Quartzo (g cm^{-3})
θ	Ângulo de Deflexão do Raio Laser (rad)

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Baterias: Perspectiva Histórica

No mundo actual, tal como se conhece, a energia faz parte do nosso quotidiano. Coisas simples como podermos viajar entre cidades, para confecionarmos os nossos produtos alimentares, para podermos ter luz durante a noite, para podermos comunicar com alguém do outro lado do mundo ou para termos água quente. A sociedade está completamente dependente da energia. É natural que haja uma preocupação em querer encontrar-se soluções de alta fiabilidade e capacidade para se poder armazenar essa energia.

Muito antes da definição do conceito de electricidade, esta já era conhecida pelos antigos povos egípcios (2750 aC), gregos, romanos e arábicos, simplesmente por observação da natureza. [1] Só por volta do ano de 1600, por mão do cientista inglês William Gilbert, é que o conceito de electricidade começou a tomar forma. [2]

Naturalmente, com o desenvolvimento nesta área, em 1800 construiu-se a primeira bateria reconhecida como tal, feita de zinco e cobre, sobre a autoria de Alessandro Volta. [3] Seguiram-se nomes como Daniell, que em 1836 inventou a pilha de Daniell [4], em 1866 foi inventada a pilha de Leclanché, também chamada de pilha seca, feita de zinco e dióxido de manganês. Já na vertente de baterias secundárias em 1859 as primeiras baterias ácidas de chumbo foram desenvolvidas, caracterizadas por uma baixa densidade de energia, seguindo-se em 1899 as baterias de elevada densidade de energia de Níquel-Cádmio e em 1903, pela mão de Edison, as baterias de Ferro-Níquel que possuíam longos tempos de descarga. [5]

Na Figura 1 encontra-se o que se pensa ser a primeira bateria que jamais existiu:



Figura 1 – Componentes da bateria de Bagdad. [6]

Este artefacto (Figura 1) foi encontrado por um mero acaso, aquando da construção de uns carris perto de Bagdad em 1936. Estima-se que o objecto encontrado pertence ao período Parta (247 a.C. a 224 d.C.). Alegadamente a bateria consistia num frasco de argila que era preenchido com uma solução de vinagre, onde se mergulhava uma haste de ferro coberta de um cilindro de cobre. Este engenho produziria electricidade com uma diferença de potencial entre 1.1 e 2 volts. [7] [8]

1.2. Baterias de *Li-Ion*

Como referido anteriormente existem dois tipos de baterias: primárias e secundárias. A primeira apenas converte a energia química em eléctrica uma vez, enquanto que a segunda pode ser descarregada e carregada múltiplas vezes, ou seja, também converte energia eléctrica em energia química.

As baterias de ião lítio apareceram em primeira instância em 1960, quando um laboratório desenvolveu um ânodo de grafite para providenciar uma alternativa ao até então eléctrodo de lítio metálico (bateria de lítio) e só em 1990 é que a Sony produziu e comercializou pela primeira vez este tipo de bateria. Desde então já se procedeu a vários aperfeiçoamentos aos seus componentes de modo a que a densidade de energia aumentasse (houve um aumento de 75 para 200 Wh/kg) e o ciclo de vida também fosse superior, conseguindo-se que a bateria atingisse 10 mil ciclos de carga/descarga. [9]

Na Figura 2 encontra-se a ilustração esquemática dos processos envolvidos na carga/descarga de uma bateria de ião lítio.

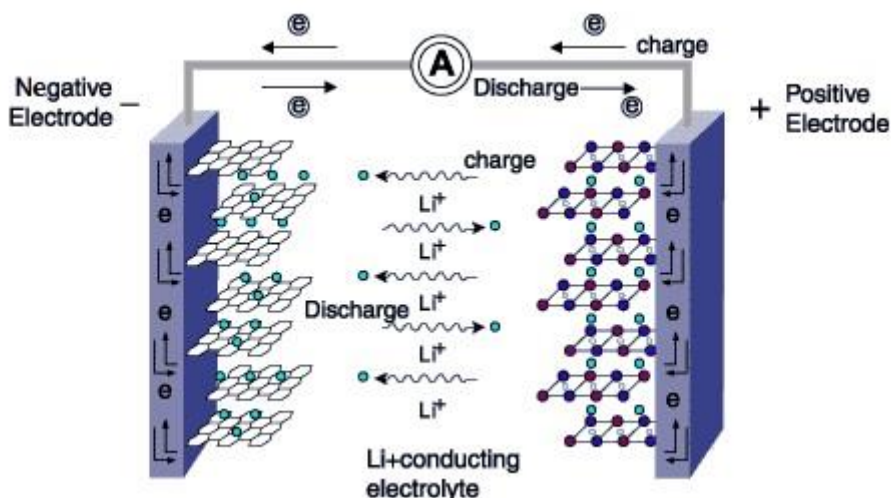


Figura 2 – Esquema da carga/descarga de uma bateria de ião lítio. Adaptado de: [10]

Durante a descarga de uma bateria deste tipo o ânodo é oxidado e portanto existe transferência de electrões até uma carga, ou um dispositivo que se esteja a usar. Na solução também existe uma migração de iões desde o ânodo para o cátodo. Esses iões são aqueles que efectivamente são responsáveis pela produção de uma corrente, incorporando-se no cátodo que se reduz.

Durante o processo de carga, temos as reacções inversas. Em vez de se ter uma carga tem-se um carregador que aplica uma corrente entre os eléctrodos forçando a que o processo seja revertido. Passa então a haver uma transferência de electrões do eléctrodo que anteriormente era o cátodo para aquele que era o ânodo e dessa forma a bateria carrega-se. Desta forma a bateria está pronta para ser utilizada novamente. [11]

De entre outras opções de baterias mais convencionais, tais como baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd), de níquel-hidreto metálico (Ni-MH), e baterias de chumbo-ácido regulados por válvula (VRLA), estas baterias de ião lítio oferecem algumas vantagens, existindo também alguns inconvenientes. Dentro das vantagens pode-se destacar o facto de possuírem uma maior capacidade volumétrica e gravimétrica de armazenamento de energia, como se pode observar na Figura 3. [12]

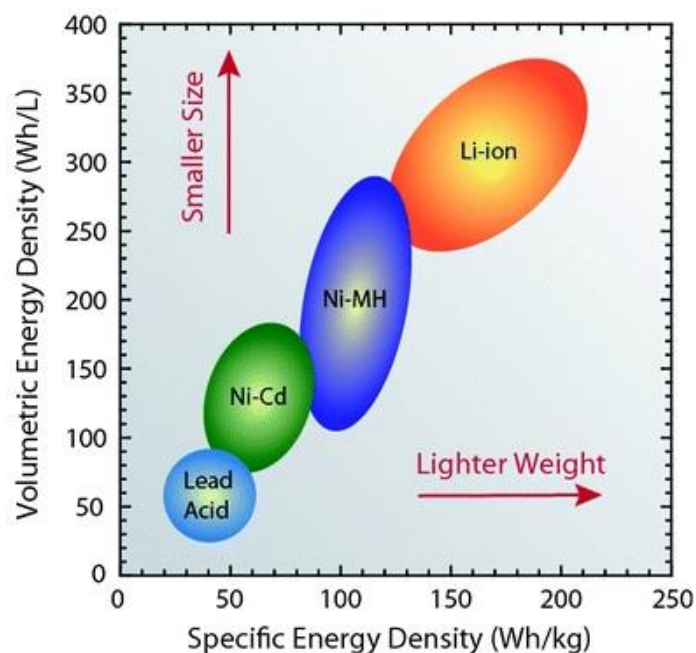


Figura 3 – Comparação entre diferentes tipos de baterias recarregáveis no que concerne às densidades de energia volumétrica e específica.. [13]

Pela figura anterior percebe-se então que as baterias de ião lítio, em relação aos outros tipos de baterias, são de constituição inferior (podem ocupar pouco espaço físico) e para além disso em termos de peso, são as baterias mais leves.

Na Tabela 1 encontram-se listadas as vantagens e desvantagens mais relevantes deste tipo de baterias.

Tabela 1 – Algumas vantagens e desvantagens das baterias de ião Lítio. [7] [14]

Vantagens	Desvantagens
Baterias com a maior densidade de energia e mais leves	Tecnologia cara
Não têm “efeito memória”	Requer protecção do circuito de modo a manter o potencial e corrente nos limites razoáveis
Ciclo de vida longo	Envelhecimento precoce quando não utilizada
Eficiência alta	Restrições no transporte
Auto-descarga relativamente baixa	
Carga rápida e eficiente	
Capacidade da bateria resiste mesmo com aumento da temperatura	

Embora seja uma tecnologia cara, e embora seja propensa a perder algumas capacidades quando não é utilizada (uma forma de colmatar esse facto é guardar as baterias num sítio frio quando estas estiverem a 40% da sua carga) não é por isso que deixa de ser uma tecnologia a apostar. A Figura 4 mostra como as baterias de ião lítio vão ser distribuídas, numa estimativa, em 2020 por tipo de aplicação:

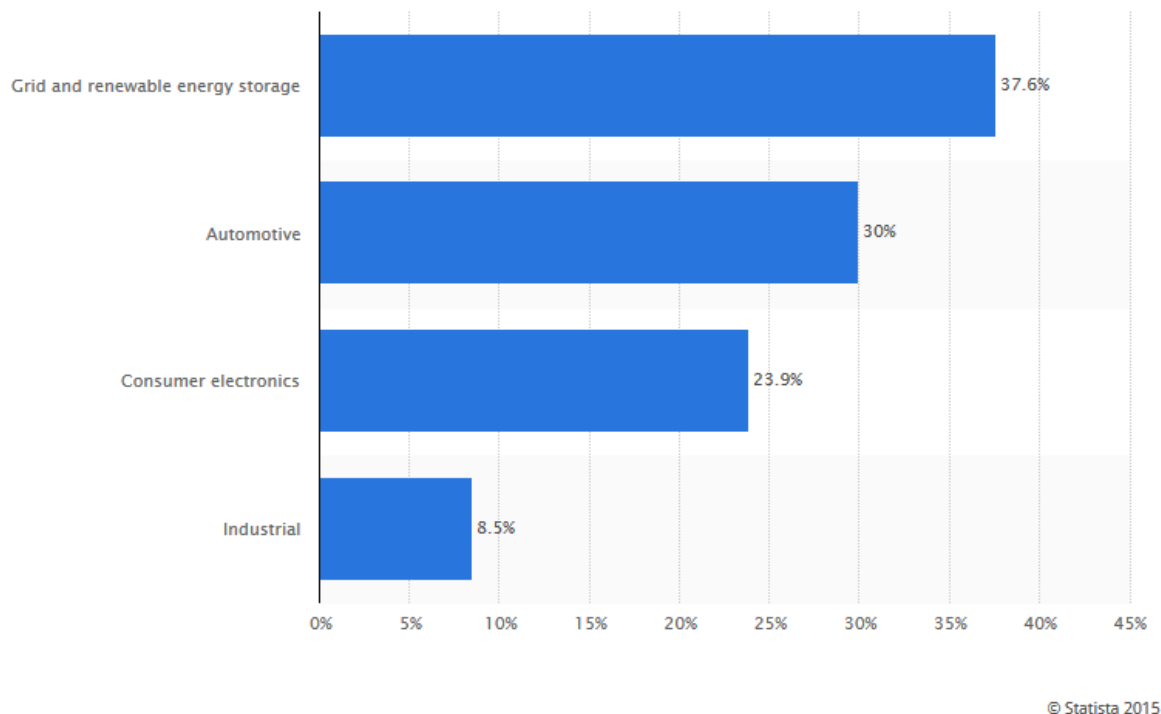


Figura 4 – Estimativa do mercado da bateria de ião lítio para 2020, por tipo de aplicação. [15]

Na verdade estas baterias já são bastante populares em pequenos equipamentos, como telemóveis (por exemplo, os equipamentos da Apple como o iPod, iPad e iPhone, todos funcionam com este tipo de baterias), computadores, mas também já extensamente utilizadas em automóveis (híbridos e eléctricos). Só não é mais utilizada para aplicações de larga escala, exactamente pelo elevado custo. [9] A tendência é aumentarem a sua penetração no mercado (apesar do elevado preço destas unidades, o custo unitário da energia armazenada tem vindo a baixar) apesar de ser previsível uma reordenação da sua importância pelas diferentes áreas da economia. Com efeito, e a título de exemplo, a sua relevância no mercado da electrónica de consumo deverá reduzir dos 60,3% em 2013 para os previsíveis 23,9 em 2020. [16] Ainda tendo em vista resultados de 2013 o sector do armazenamento de energia em rede e renovável vai sofrer o maior aumento passando de 6,9% para os 37,6% indicados na figura. De notar ainda que o sector industrial reduz-se sensivelmente em 10%, enquanto que no sector automóvel, irá haver um aumento de cerca de 12%.

1.3. Polímeros Condutores: PEDOT:PSS

Durante muitos anos os polímeros condutores foram um tema de grande destaque e pesquisa. Os polímeros devem ter certas propriedades para poderem ser utilizados em baterias de lítio, nomeadamente possuir boa condutividade eléctrica, grande mobilidade catiónica, boas propriedades mecânicas, ter um bom contacto interfacial com os eléctrodos, tem de possuir uma grande estabilidade electroquímica assim como estabilidade química e térmica, por fim, ser de fácil e seguro processamento. [17] Ainda é necessário que sejam moldáveis, de custo acessível e de preferência pouco prejudiciais para o ambiente.

Polímeros condutores são materiais orgânicos, comumente definidos como plásticos, que podem conduzir electricidade. A maior parte destes polímeros e plásticos no estado neutro são isoladores eléctricos ou semicondutores de baixa condutividade. Podem no entanto tornar-se condutores caso sejam condicionados electroquimicamente, removendo electrões durante a oxidação, ou adicionando-se electrões durante uma possível redução. A este processo dá-se o nome de dopagem. [18]

Estes polímeros contêm cadeias de unidades estruturais menores, denominadas monómeros que se interligam entre si. Podem interligar-se a partir de ligações químicas de dois tipos. Através de uma ligação simples e forte, denominada de ligação σ e através de uma ligação do tipo π que é menos estável e contém electrões menos localizados. Por isso no caso de uma ligação π é mais fácil remover (ou adicionar electrões) de modo a que se forme lacunas electrónicas que podem ser posteriormente ocupadas, e desta forma promover a condução electrónica no polímero. No caso de a condução ser gerada por remoção de electrões da cadeia do polímero, poder-se-á denominar de dopagem do tipo p. [19] [20] [21]

Um polímero altamente condutor do tipo p particularmente utilizado é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) comumente designado por PEDOT. Este polímero, para além de ser altamente condutor, é de grande estabilidade tanto no estado oxidado como reduzido. Embora o monómero não seja solúvel em água, quando combinado com poli(4-estirenosulfonato) ou PSS como contra-íão formam uma dispersão estável podendo o polímero ser produzido a uma escala industrial utilizando diferentes técnicas de deposição.

Na Figura 5 encontra-se a representação da estrutura do PEDOT:

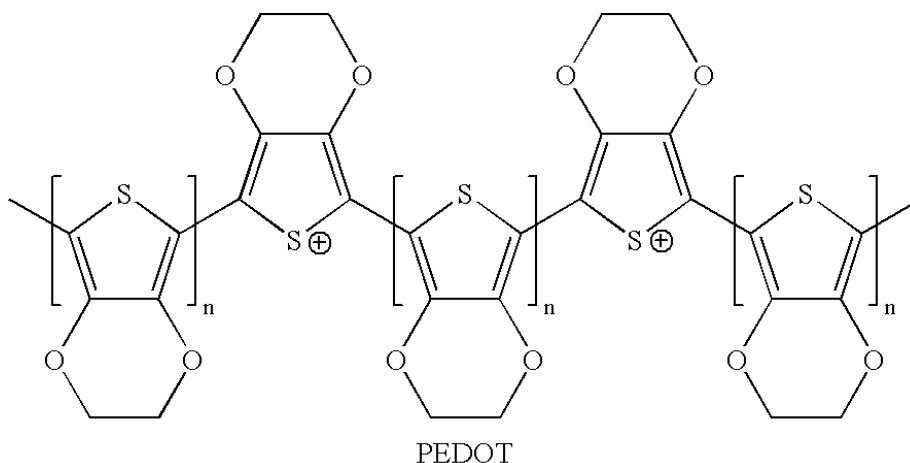


Figura 5 – Representação esquemática da estrutura de PEDOT. [22]

No processo em que estes dois polímeros se combinam, PEDOT é dopado com PSS (um polianião) resultando na formação de um complexo PEDOT:PSS, produzindo revestimentos de filmes finos

condutores e com boa transparência. Esta propriedade é bastante interessante na área da indústria. [21]

Na Figura 6 encontra-se a estrutura química de PEDOT:PSS:

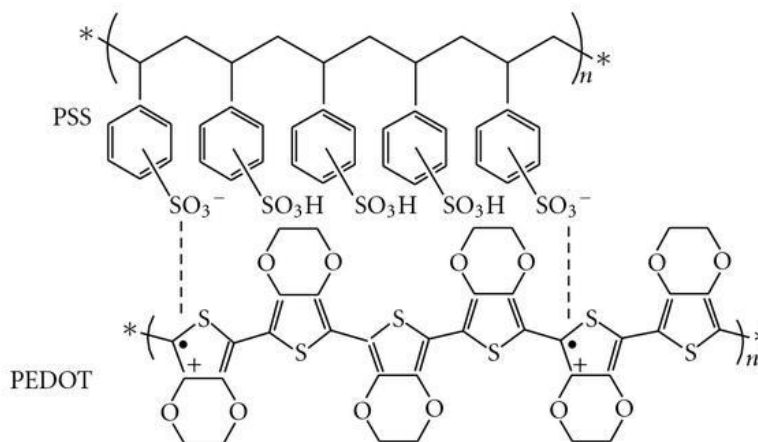


Figura 6 – Esquema da estrutura química de PEDOT:PSS [23]

Num filme de PEDOT:PSS, sendo a carga positiva do polímero oxidado contra-balançado pelos grupos sulfonato do PSS, é esperado que a conversão redox do polímero entre a forma oxidada e a sua forma neutra seja acompanhada por um fluxo catiónico para dentro (em redução) e para fora (em oxidação) da matriz polimérica. Trata-se evidentemente do fenómeno da dopagem pseudo-catiónica sendo que o verdadeiro dopante são as fracções negativas pertencentes ao PSS. No entanto a electroneutralidade do sistema só é mantida devido à participação dos cations presentes no electrólito. Se este contiver Li^+ na sua composição, é esperado que os iões lítio entrem no filme durante a descarga (redução) e na carga (oxidação) sejam expulsos.

Por forma a não acumular uma elevada concentração de iões lítio no electrólito de uma bateria aquando da sua descarga (que pode conduzir à precipitação dos sais e consequente ruptura da unidade), tem-se procurado encontrar materiais de cátodo que extraiam estes iões do electrólito no decorrer do seu processo de redução. Ao contrário dos melhores materiais inorgânicos actualmente empregues nessas baterias de elevado desempenho, um polímero condutor apresenta uma massa perfeitamente desprezável face à massa final da unidade de armazenamento, o que contribuiria decisivamente para um tremendo aumento das suas propriedades específicas (nomeadamente a densidade de energia específica).

A razão por que não têm sido usados como cátodos nestas unidades é porque os fluxos iónicos envolvidos na conversão destes materiais são de aniões e não de cations. Pretende-se com este trabalho investigar a capacidade do PEDOT exibir uma verdadeira pseudo-dopagem catiónica envolvendo o ião lítio e aferir da reversibilidade e estabilidade temporal do processo de conversão redox. Deseja-se que o lítio seja extensamente incorporado no seio da matriz polimérica durante a redução do polímero (correspondente à descarga da bateria) e que esses iões sejam quantitativamente libertados durante a sua oxidação (correspondente à carga da bateria). Idealmente estes deveriam ser processos altamente reversíveis, rápidos e reprodutíveis ao longo de múltiplos ciclos de carga/descarga.

Capítulo 2 – Experimental

2.1. Electropolimerização

O objectivo deste trabalho é o de conseguir estudar os fenómenos de transferência de massa que ocorrem durante a conversão redox de filmes de PEDOT:PSS. Para tal é necessário produzir esse filme polimérico recorrendo à electropolimerização do monómero em presença de Poliestirenosulfonato de sódio.

A solução de polimerização consiste numa solução aquosa contendo o monómero EDOT (10 mM) e Poliestirenosulfonato de Sódio (NaPSS) a 0.1 M, ambos fornecidos pela Aldrich. A polimerização de PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poliestirenosulfonato, efectuou-se através de dois modos electroquímicos de crescimento distintos: crescimento potenciodinâmico (CVg) e crescimento potencioestático (Eg). Para preparar as soluções utilizou-se água millipore (18,2 M Ω .cm).

Salvo nas técnicas específicas de elipsometria e microbalança de cristal de quartzo (adiante descritas), os ensaios de polimerização (e caracterização electroquímica dos filmes poliméricos) foram efectuados sobre um eléctrodo de trabalho de disco de platina, Johnson-Matthey “Specpure” isolado com resina epóxica num suporte de PTFE, com um diâmetro de 0.46 cm. O eléctrodo saturado de calomelanos (SCE – *saturated calomel electrode*) foi utilizado como eléctrodo de referência e um eléctrodo de rede platina foi usado como contra eléctrodo (Figura 7). Ao longo deste trabalho todos os valores de potencial são reportados ao valor do eléctrodo saturado de calomelanos (0,241 V vs. eléctrodo normal de hidrogénio, a 25 °C).

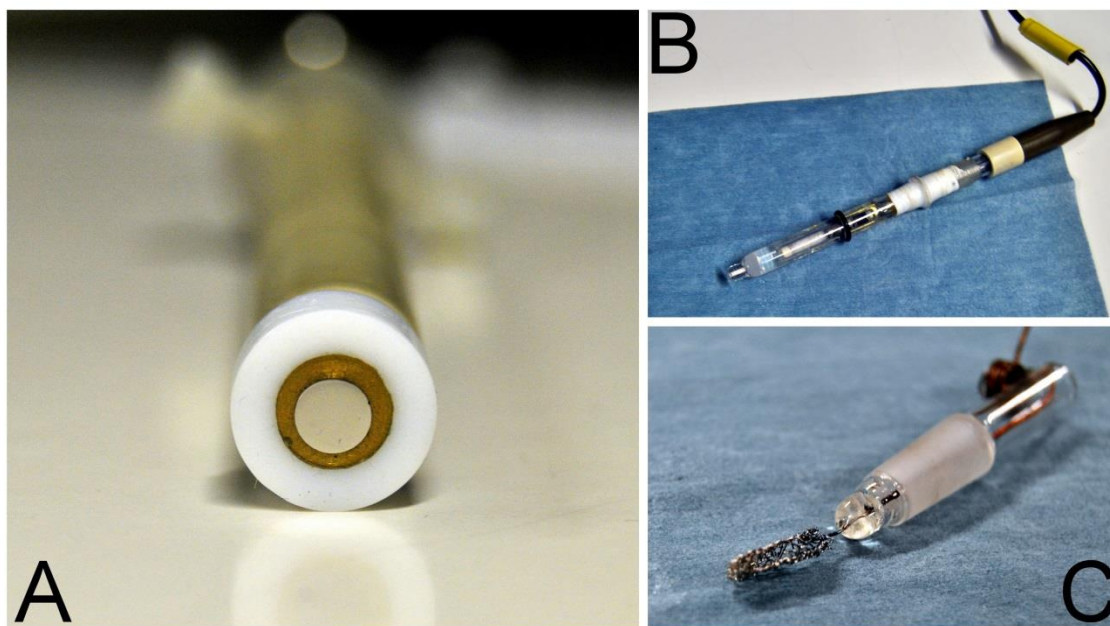


Figura 7 – Eléctrodos Utilizados: eléctrodo de trabalho (A), eléctrodo de referência (B) e contra-eléctrodo (C).

Antes de se proceder à deposição do polímero o eléctrodo de trabalho foi polido em suspensões aquosas de alumina cada vez mais finas (até 0.05 μ m) e lavados com água millipore. As soluções foram desarejadas com Azoto (BIP) durante 15 min à temperatura ambiente, sendo que a polimerização teve lugar logo após este procedimento.

Os ensaios foram efectuados na célula de vidro de três eléctrodos e dois compartimentos apresentada na Figura 8. Nesta figura a posição 1 corresponde ao compartimento que aloja o

eléctrodo de referência, a posição 2 é o compartimento do eléctrodo de trabalho e na posição 3 encontra-se o contra-eléctrodo, também designado por eléctrodo secundário.

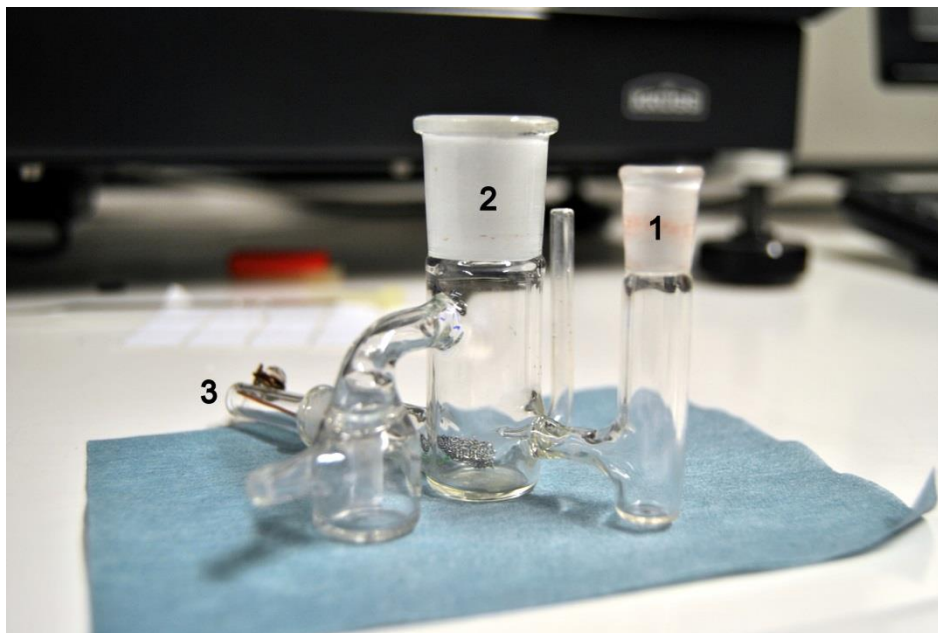


Figura 8 – Célula Electroquímica utilizada para a síntese do PEDOT:PSS e sua caracterização electroquímica.

2.1.1. Crescimento Potenciostático

Como foi dito anteriormente podemos formar um filme polimérico de diferentes formas. No crescimento potenciostático aplica-se um potencial constante ao eléctrodo mergulhado em solução e assim pode-se observar, ao longo de um tempo definido, o crescimento do polímero, traduzido pelo valor da corrente eléctrica que flui durante o processo de síntese – traçado de cronoamperogramas.

Numa primeira fase começou-se por sintetizar o filme de PEDOT:PSS mantendo um potencial constante de 850 mV durante 30 segundos e 900 mV durante o mesmo tempo. Com o avanço das actividades experimentais verificou-se que a melhor opção seria a de sintetizar o polímero durante 120 segundos a um potencial de 900 mV. A selecção das condições de síntese teve por base a obtenção de filmes exibindo electroactividades comparáveis (mesma ordem de grandeza) mas preparados por diferentes vias de crescimento, de forma a avaliar o efeito do modo electroquímico de polimerização nas propriedades finais destes materiais.

2.1.2. Crescimento Potenciodinâmico

No crescimento potenciodinâmico, por oposição ao método anterior, aplica-se um potencial variável ao eléctrodo mergulhado na solução. Neste método de crescimento define-se o limite mínimo e máximo do intervalo de potencial, sendo o valor de potencial a cada instante definido pela velocidade de varrimento de potencial imposta para cada ensaio. Esta técnica pode envolver um ou mais varrimentos de potencial em ambas as direcções, registando-se a corrente enquanto o potencial varia, originando assim os chamados voltamogramas cíclicos. O número de ciclos também é definido, assim como a velocidade de varrimento, e isso tem influência directa na carga eléctrica envolvida na síntese do polímero.

Primeiramente o crescimento potenciodinâmico de PEDOT:PSS foi realizado no intervalo de potencial de -850 mV a 850 mV e também entre -850 mV e 900 mV (vs. ESC), a uma velocidade de varrimento de 20 mVs⁻¹.

Para o crescimento com a primeira classe de intervalo de potencial fizeram-se varrimentos de 5, 6 e 7 ciclos, enquanto que para o crescimento entre -850 mV e 900 mV apenas se utilizou 5 e 6 ciclos. Com o decorrer dos trabalhos experimentais, a primeira gama de potenciais foi a escolhida com 5 ciclos de varrimento.

2.2. Caracterização Electroquímica

2.2.1. Descrição

Nos últimos anos as técnicas de varrimento de potencial, tais como a voltametria cíclica, têm vindo a ser aplicadas em maior escala a diferentes sistemas. A descrição matemática destas técnicas tem sido suficientemente desenvolvida para permitir que os parâmetros cinéticos sejam determinados para uma ampla variedade de mecanismos. Estas técnicas de varrimento, nomeadamente a voltametria cíclica, têm sido mais úteis na área de investigação preliminar de mecanismos reaccionais. [24]

A voltametria cíclica é uma técnica que envolve a aplicação de um varrimento de potencial a um eléctrodo de trabalho, que tem uma forma triangular quando expresso em função do tempo (Figura 9), enquanto se mede a corrente resultante. Tendo em conta os resultados dessa monitorização a voltametria cíclica oferece um conjunto de informações importantes tais como a energética das reacções redox (valores de potencial a que ocorrem), a dinâmica e reversibilidade da transferência electrónica, bem como a cinética reaccional (correntes eléctricas desenvolvidas) e eventual existência de reacções químicas associadas. [25]

Esta técnica é normalmente a escolha quando se estuda um sistema pela primeira vez ou para explorar em profundidade processos mais ou menos complexos, dado o largo espectro de informações que fornece. Não obstante, existem melhores técnicas para a determinação de dados cinéticos. [24]

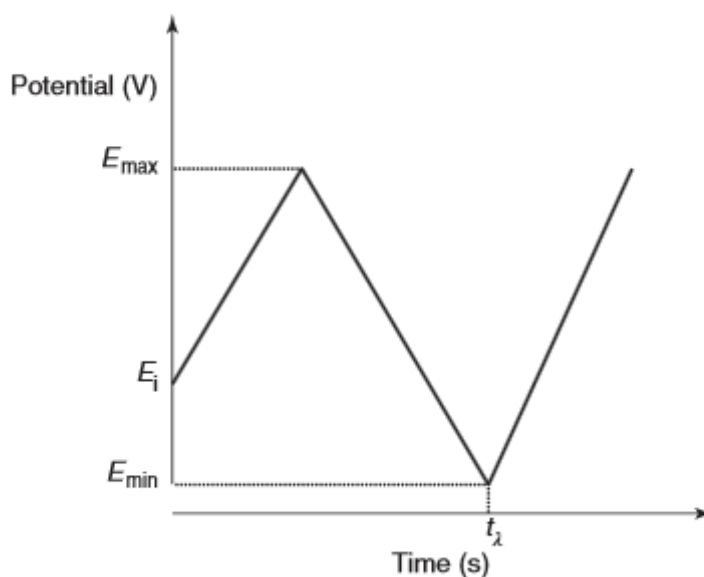


Figura 9 – Perfil de varrimento de potencial em função do tempo num ensaio de voltametria cíclica. [25]

A técnica mais simples de varrimento denomina-se de voltametria de varrimento linear. Esta ocorre quando é feito o varrimento do potencial eléctrico entre dois limites, neste caso entre V_1 e V_2 , a uma velocidade estabelecida. No limite V_2 o varrimento é terminado - Figura 10.

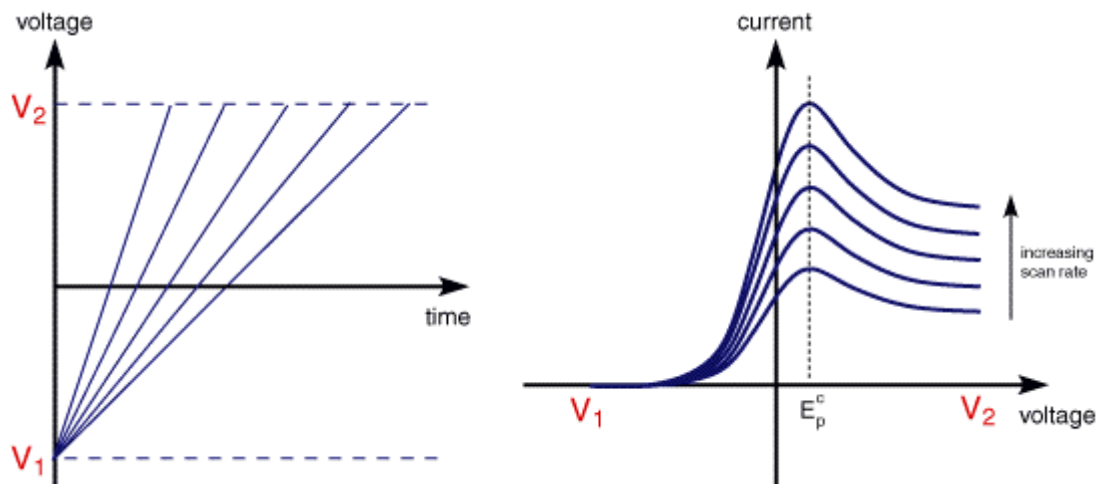


Figura 10 – Voltametria de varrimento linear: À esquerda: variação do potencial com o tempo; À direita: variação da corrente com o potencial. [26]

Pode-se verificar pela Figura 10 que, à medida que o tempo avança, e os valores de potencial são cada vez maiores, começa a desenvolver-se uma corrente. Esta corrente evolui até se chegar a um pico (pico anódico ou catódico dependendo do sentido do varrimento para valores de potencial mais positivos ou negativos, respectivamente) e depois diminui ligeiramente.

Para compreender melhor este facto tem que se entender como o potencial influencia o equilíbrio que é estabelecido à superfície do eléctrodo.

A equação de Nernst (equação 1) representa a relação que existe entre a concentração (assumindo coeficientes de actividade unitários) e a diferença de potencial, onde E é a diferença de potencial aplicada ao eléctrodo e E^0 o potencial padrão do par redox envolvido na transformação. No caso de o potencial variar de V_1 para V_2 o equilíbrio altera-se. No início (em V_1) não existe conversão mas quando se passa para V_2 tem-se uma conversão completa à superfície do eléctrodo.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (1)$$

Depois de se alterar o potencial, o equilíbrio à superfície do eléctrodo também se vai alterar, criando gradientes de concentração das espécies electroactivas, e consequentemente começa a existir uma corrente. Como foi referido anteriormente essa corrente vai aumentando à medida que o potencial também aumenta.

O pico ocorre numa fase onde já existe uma camada de difusão (região onde se estabelece o gradiente de concentração) suficientemente desenvolvida sobre o eléctrodo, o que faz com que o fluxo de espécies na interface não seja rápido o suficiente para satisfazer a equação de Nernst. Após este pico a corrente decai tal como se pode prever pela equação de Cottrell.

Como também ilustrado na Figura 10 tem-se ainda que aumentando o declive das rectas da imagem da esquerda, e portanto aumentando a velocidade de varrimento, o pico catódico aumenta de intensidade, assim como toda a curva. Se o pico se encontra sempre ao mesmo valor de potencial, independentemente da velocidade de varrimento empregue, isto significa que as reacções de

eléctrodo que têm uma cinética de transferência de electrões rápida. Estes processos rápidos são normalmente definidos como reacções reversíveis. [26]

A voltametria cíclica é, no entanto, a técnica mais utilizada no estudo de processos electroquímicos. No início, o seu desenvolvimento é em todo igual ao processo de varrimento linear, no entanto, ao atingir o potencial V_2 (ou E_{max} na Figura 9), em vez de se terminar o varrimento este é invertido no seu sentido. No processo de inversão, geralmente mantém-se a mesma velocidade de varrimento. Durante o varrimento inverso, e nos casos em que não se trate de reacções completamente irreversíveis, observar-se-ão as transformações electroquímicas inversas às monitorizadas durante o varrimento directo – Figura 11.

Ao usar a voltametria cíclica para estudar um sistema pela primeira vez é habitual realizar ensaios qualitativos primeiro, de modo a ter-se uma ideia de como esse sistema funciona, e só depois prosseguir para os ensaios quantitativos de modo a poder-se calcular os parâmetros cinéticos.

Tipicamente, num estudo qualitativo, é comum realizar vários ensaios e obter vários voltamogramas variando as velocidades de varrimento e também os valores de V_1 e V_2 , ou seja, para diferentes gamas de potencial.

Enquanto se variam as velocidades de varrimento e os limites de potencial utilizados ocorrem variações nos resultados (por exemplo nos valores de corrente e de potencial de pico nos voltamogramas). É com essas variações e também nas diferenças que ocorrem entre ciclos que é possível determinar como os processos que são representados por esses picos de corrente estão relacionados. A partir da dependência entre a velocidade de varrimento e a amplitude e posicionamento dos picos, o papel de adsorção, difusão, e a possibilidade de terem lugar reacções químicas homogéneas, podem ser identificados. A diferença entre o primeiro e subseqüentes voltamogramas cíclicos fornece mecanismos de informação úteis.

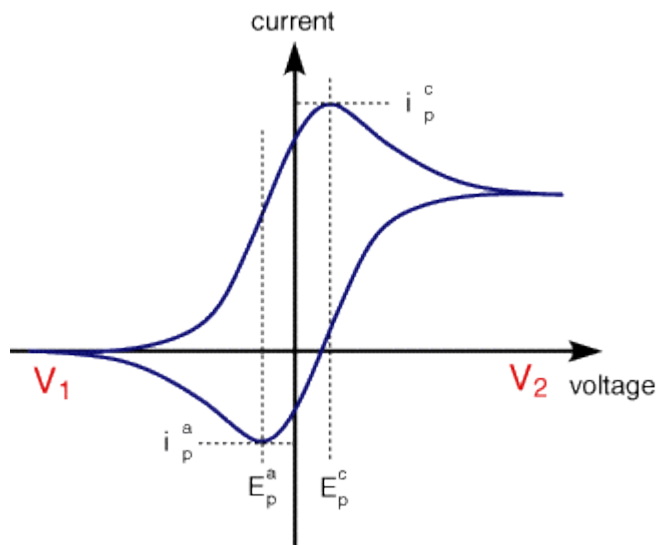


Figura 11 – Voltamograma para um sistema reversível. [26]

O valor da corrente de pico num ensaio voltamétrico é determinado pela equação 2 (para 25°C):

$$i_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c_0^\infty D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

Onde i_p , em amperes, representa a corrente de pico (como se pode ver na Figura 11), n é o número de electrões que são transferidos durante o processo redox, A a área do eléctrodo em cm^2 , c_0^∞ a

concentração em mol cm^{-3} , D_0 representa o coeficiente de difusão, com unidades de $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ e por fim v , em Vs^{-1} , que representa a velocidade de varrimento.

Para este sistema reversível tem-se que a diferença entre potenciais de pico anódico e catódico é:

$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} \text{mV} \quad (3)$$

Para este tipo de sistemas (reversíveis) sabe-se ainda que os valores de potencial de pico não se alteram em função da velocidade de varrimento, o rácio entre o pico anódico (i_p^a) e o pico catódico (i_p^c) é igual a 1 e que as correntes de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varrimento. Para os casos onde a transferência de electrões não é reversível, existem algumas diferenças.

Para sistemas quasi-reversíveis tem-se que as correntes de pico aumentam com a velocidade de varrimento, mas já não é uma variação proporcional à sua raiz quadrada. A variação de potencial vai ser superior a $59/n$ mV e esta aumenta com o aumento da velocidade de varrimento. Tem-se ainda que os valores dos potenciais dos picos anódico e catódico tomam valores progressivamente mais positivos e negativos, respectivamente, com o aumento de v . Este comportamento vai-se acentuando à medida que o carácter irreversível da reacção em estudo aumenta – Figura 12.

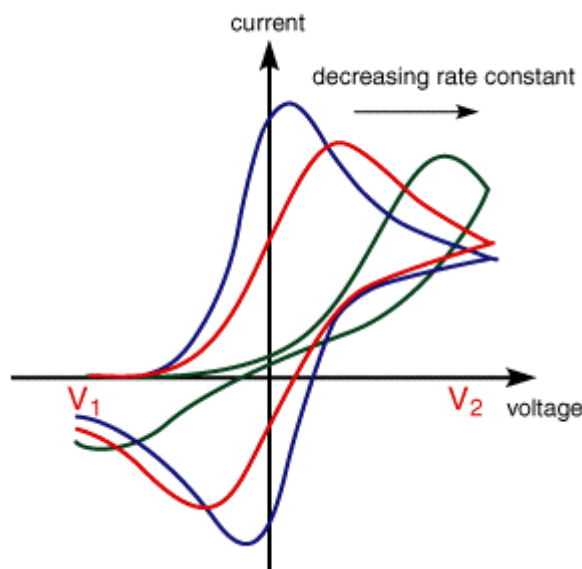


Figura 12 – Evolução da resposta voltamétrica de um sistema redox à medida que se acentua o seu carácter de irreversibilidade. [26]

Finalmente para sistemas totalmente irreversíveis tem-se que não ocorre um dos processos redox (oxidação ou redução). A corrente de pico do processo que se observa é também proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento mas, ao contrário dos processos reversíveis, o potencial de pico desloca-se $30/(\alpha n_a)^a$ mV com $\log v$. [24] [27]

^aEm que α é o coeficiente de transferência e n_a representa o número de electrões transferidos até ao passo determinante da velocidade da reacção (inclusive).

2.2.2. Metodologia

Depois da deposição e limpeza (com água millipore) do eléctrodo que contém o polímero de PEDOT:PSS seca-se o eléctrodo com azoto, a fim de não restar água, e passa-se para a solução isenta de monómero de modo a poder-se estudar o comportamento redox do polímero formado.

Preparou-se uma solução 0.1 M de LiClO_4 (Aldrich) em carbonato de propileno (Acros). Após se montar a célula^b procedeu-se então à caracterização electroquímica do eléctrodo modificado numa janela de potenciais que variam entre -850 e 850 mV (nalguns casos entre -400 e 400 mV) vs ESC, usando uma velocidade de varrimento de 50 mVs^{-1} .

2.3. Microgravimetria

2.3.1. Descrição

Para se registarem as alterações de massa decorrentes do processo de conversão redox do polímero foi utilizado o método da Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartzo (*EQCM – Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry*). Devido ao rápido progresso da instrumentação científica a utilização desta ferramenta tem-se revelado de extrema importância no estudo de processos de eléctrodo envolvendo filmes finos. [28]

A microbalança de cristal de quartzo é um método bastante sensível às variações de massa resultantes do fluxo de matéria envolvido num processo de eléctrodo, com uma sensibilidade ao nível do nanograma. Este método permite distinguir as variações que ocorrem na massa em materiais ligados a um cristal de quartzo, tendo em conta a frequência de oscilação do mesmo cristal. [29] Este cristal (disco) de quartzo piezoeléctrico utilizado na microbalança é obtido directamente de um cristal de quartzo (seja natural ou sintético) [28] – Figura 13.



Figura 13 – Cristal de Quartzo. [30]

Este cristal de quartzo em bruto é cortado em lâminas segundo uma direcção específica. Nas faces dessas lâminas são impressos filmes metálicos que permitem estabelecer um campo eléctrico

^b Esta célula varia dependendo do método que se utilizar, como se descreve adiante. Salvo indicação em contrário, utilizou-se o mesmo tipo de célula que foi usada no crescimento e o mesmo tipo de eléctrodos.

através do cristal. Torna-se assim um disco de quartzo muito fino acoplado entre dois eléctrodos (tipicamente de ouro ou platina) paralelos, como se pode observar na Figura 14:

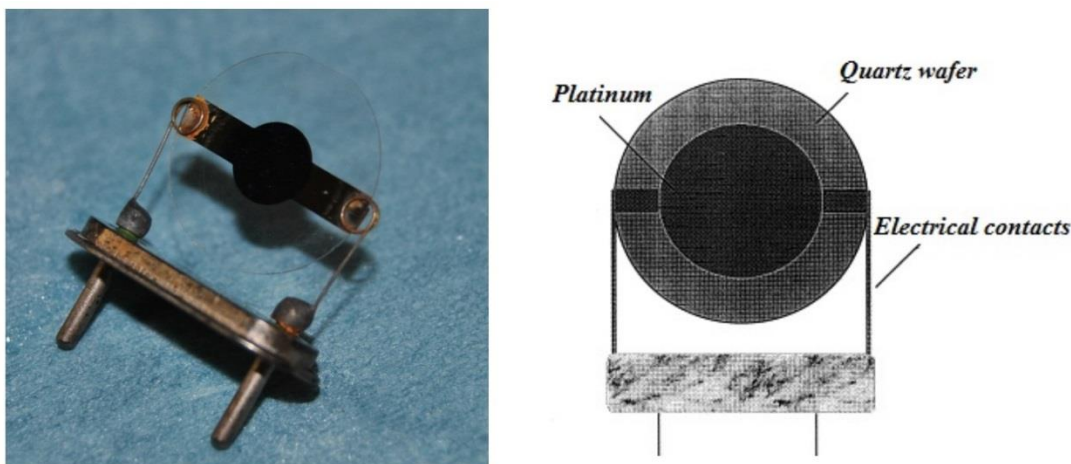


Figura 14- Cristal Piezoeléctrico e esquema do mesmo. Esquema adaptado de: [28]

O EQCM apresenta uma ampla gama de detecção de fenómenos interfaciais. Para baixos valores de variação de massa, pequenas moléculas que cobrem a superfície do eléctrodo podem ser detectadas. Já a detecção da formação de polímeros com matrizes complexas ou até macromoléculas envolvem variações de massa superiores. [31]

O EQCM pode ainda medir os valores de variação de massa e dissipação de energia que ocorrem durante ensaios electroquímicos com filmes depositados ou em processo de deposição no eléctrodo sobre o cristal de quartzo. Esta técnica pode assim descrever a electrosíntese de filmes poliméricos e permite ainda observar o transporte de iões ou solvente enquanto o polímero se transforma. [31]

A microbalança de cristal de quartzo é um método simples, de baixo custo, e como referido anteriormente é uma técnica bastante sensível e de grande resolução que se baseia no conceito de piezoelectricidade. Esta é definida como a capacidade de um cristal gerar tensão eléctrica após ter sido submetido a uma deformação (pressão mecânica). O efeito piezoeléctrico contempla também o processo contrário, o que significa que se pode aplicar um campo eléctrico e como consequência gera-se uma tensão mecânica, ou seja, a expansão e contracção da estrutura do cristal. No caso em estudo é esta segunda forma que importa. [29]

Aplica-se um campo eléctrico alternado a um disco de quartzo originando assim uma oscilação no cristal. A frequência de ressonância desta oscilação (f_0) é inversamente proporcional à espessura do quartzo, sendo característica de um dado tipo de cristal (de acordo com a sua espessura e orientação de corte). Os valores típicos desta frequência estão na ordem dos MHz, e o valor mais comum é de 5 MHz para uma espessura de cerca de 330 μm . [29]. Neste trabalho utilizaram-se cristais de quartzo (AT-cut) com uma frequência de ressonância de 8MHz.

A microbalança de cristal de quartzo apenas começou a ser utilizada para balanços de massa após, em 1959, Sauerbrey ter demonstrado que a variação na frequência de oscilação do cristal dependia da massa retida na sua superfície. [29] A equação que representa a relação entre as alterações na massa por unidade de área (Δm) e a variação da frequência de oscilação (Δf) designa-se por equação de Sauerbrey:

$$\Delta f = - \frac{2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (4)$$

Onde A é a área activa de superfície do eléctrodo (cm^2), μ_q o módulo de deformação do quartzo ($\text{g cm}^{-1}\text{s}^{-2}$) e ρ_q a densidade de quartzo (g cm^{-3}). Também se pode apresentar a equação da seguinte forma:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (5)$$

Onde Δf vem expresso em Hz e Δm em g. Nas condições deste presente trabalho ($A = 0,236 \text{ cm}^2$, $f_0 = 8 \text{ MHz}$, $\mu_q = 2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-2}$ e $\rho_q = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$), C_f , que representa a sensibilidade integrada da microbalança de cristal de quartzo, toma um valor de $1,63 \times 10^{-9} \text{ g Hz}^{-1}$.

2.3.2. Metodologia

Para os crescimentos, tanto potenciostáticos como potenciodinâmicos, utilizou-se uma solução aquosa contendo o monómero EDOT (10 mM) e NaPSS (0,1 M) como descrito na secção 2.1. Para os ensaios de caracterização redox preparou-se uma solução 0.1 M de LiClO_4 em acetonitrilo (CH_3CN).

Utilizou-se um cristal de quartzo em forma de disco (8 MHz AT-cut quartz crystal), como já foi mostrado na Figura 14, revestido por 1000 Å de Platina, com uma área útil de trabalho de 0.236 cm^2 .

Este cristal revestido com platina serve de eléctrodo de trabalho e é colocado numa célula de Teflon, como se pode observar na Figura 15.

Para os ensaios gravimétricos foi utilizado um analisador de frequência da CH Instruments (modelo 420 - Figura 16) ligado a um computador de modo a que se pudesse aplicar os valores de potencial pretendidos e ao mesmo tempo obter a frequência de oscilação do cristal.

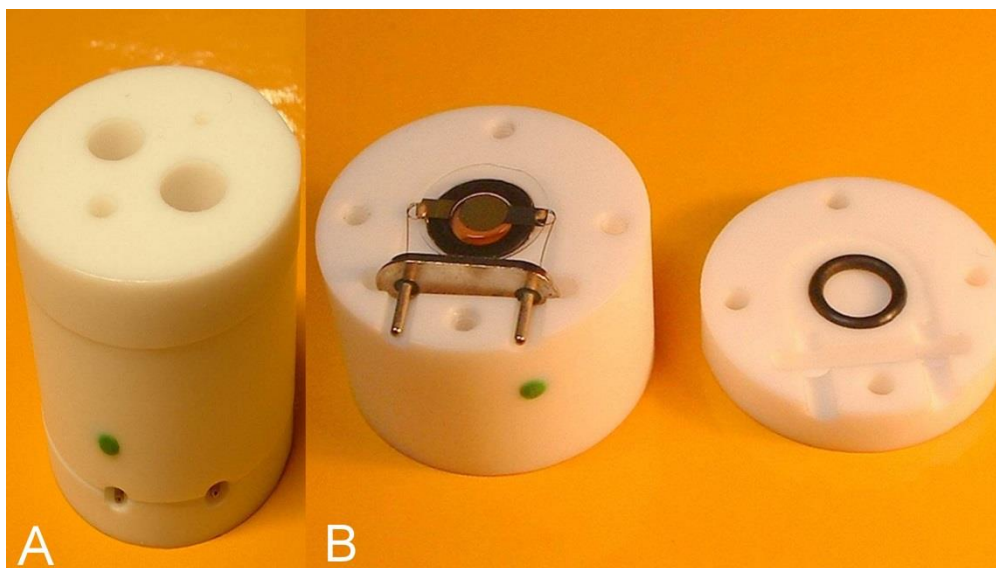


Figura 15 – A: Célula de Teflon; B: Célula de Teflon, *o-rings* e eléctrodo de trabalho.

Os contactos do eléctrodo ligam-se ao oscilador (analisador de frequência), e na parte de cima da célula de teflon, onde se encontram dois orifícios, colocam-se os eléctrodos de referência e contra-eléctrodo.

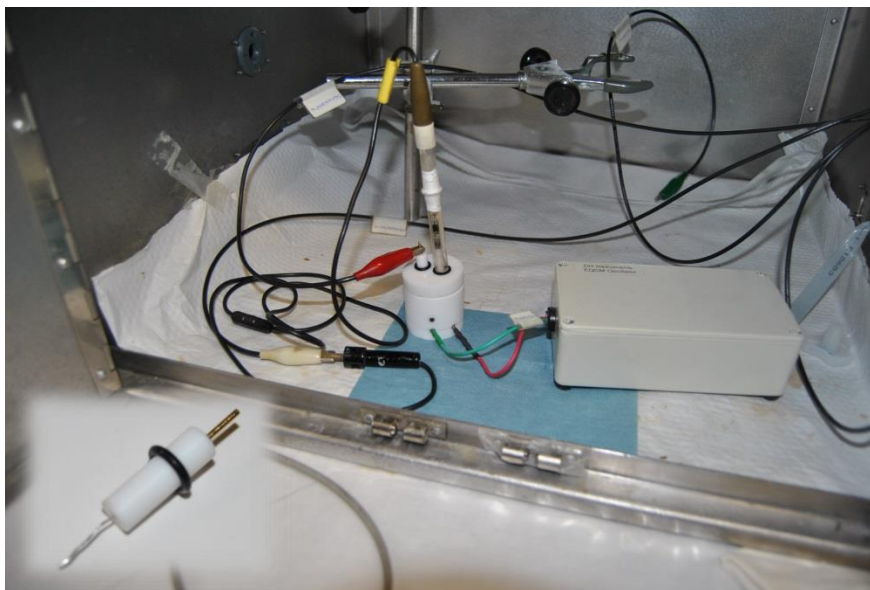


Figura 16 – Montagem do Sistema com analisador de frequência e contra-eléctrodo.

O crescimento do filme foi feito pelos modos potencioestático e potenciodinâmico enquanto se media a frequência. No primeiro caso manteve-se um potencial fixo ao valor de 850 mV durante 120 segundos e para o segundo caso fez-se varrimentos de potencial entre -850 e 850 mV a uma velocidade de 20 mVs^{-1} durante 5 ciclos.

A caracterização do comportamento redox dos filmes foi efectuada por voltametria cíclica no intervalo de potencial entre -400 e 400 mV à velocidade de 50 mVs^{-1} . Foi ainda estudada a conversão dos filmes poliméricos por cronoamperometria tendo sido aplicadas séries de impulsos de potencial entre -400 e 400 mV com larguras de pulso de 2, 3 e 4s. Todos estes ensaios foram acompanhados por medidas de EQCM.

2.4. Efeito Miragem – *Probe Beam Deflection*

2.4.1. Descrição

Nos últimos anos têm sido acopladas técnicas *in situ* às técnicas electroquímicas para colmatar as limitações que existem utilizando apenas métodos electroquímicos. Em grande maioria são utilizadas para o estudo de interfaces eléctrodo/solução. Já o estudo de fluxos em solução tem sido mais limitado. [32]

Enquanto que o fluxo de electrões é normalmente determinado por processos de transporte de massa que ocorrem em solução, existem algumas técnicas para determinar gradientes de concentração junto a interfaces. Estas técnicas, que utilizam fenómenos ópticos, como a interferência (no caso da Interferometria) e a refacção para determinar esses perfis de concentração em interfaces líquido/líquido e líquido/sólido, já são conhecidas há algumas décadas. Técnicas que utilizam a refração da luz para a determinação desses gradientes e de constantes de difusão já são publicadas desde 1937. [33]

Esses métodos de interferometria não receberam tanto reconhecimento como seria de esperar, talvez pela sua complexidade experimental. Em contrapartida os métodos de refacção atraíram muito mais atenção. O aumento de interesse nesta área da refacção deve-se, em grande parte, ao

facto de haver disponibilidade de fontes de luz (laser) de baixo custo e alta estabilidade e ainda devido ao desenvolvimento de detectores de intensidade e posição da luz cada vez mais sensíveis. [33]

O PBD (Deflexão de Raio Laser - *Probe Beam Deflection*) ou *Mirage Effect* (Efeito Miragem), desenvolvido na década de 80 [33] tem sido uma técnica que tem obtido grande destaque e que se baseia na refração da luz. É uma técnica *in situ* que tem origem numa técnica de espectroscopia que permitia a detecção de gradientes térmicos devido ao decaimento não radiativo da luz absorvida, denominado de Espectroscopia de Deflexão Fototérmica (PDS - *Photothermal Deflection Spectroscopy*). [34]

Um raio laser que percorre uma região próxima da superfície de um eléctrodo numa célula electroquímica pode sofrer refração por diferentes fenómenos. Entre eles tem-se o gradiente instantâneo de concentração associado a processos electroquímicos. Esta técnica é conhecida como “Deflexão do Raio Laser” ou “Efeito Miragem”. [35] O nome da técnica advém do facto de ter por base o mesmo fenómeno que conduz ao aparecimento de miragens – Figura 17.

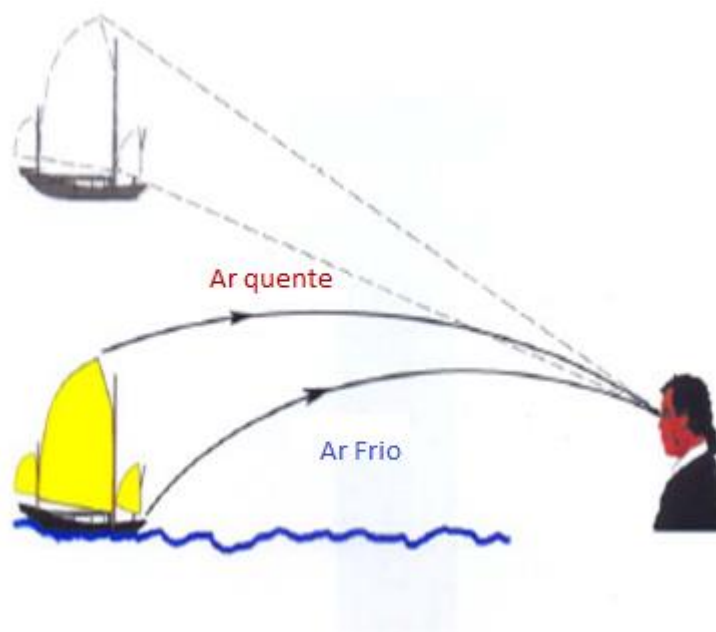


Figura 17 – Ilustração do Efeito Miragem. Baseado na lenda do “Holandês voador” (slides da UC Estrutura e Caracterização de Superfícies e Interfaces).

O efeito miragem é uma técnica que se baseia na deflexão (refração) da luz, quando esta atravessa um meio de índice de refração variável, ou seja, resulta dos gradientes de índice de refração que ocorrem em frente à interface eléctrodo/electrólito no decorrer de uma transformação electroquímica. [36]

A Figura 18 mostra esse efeito do gradiente do índice de refração, quando a luz atravessa um meio onde se estabeleceu um gradiente de concentração de uma dada espécie. Neste caso a trajetória do feixe luminoso sofre um desvio forma um ângulo θ face ao feixe incidente.

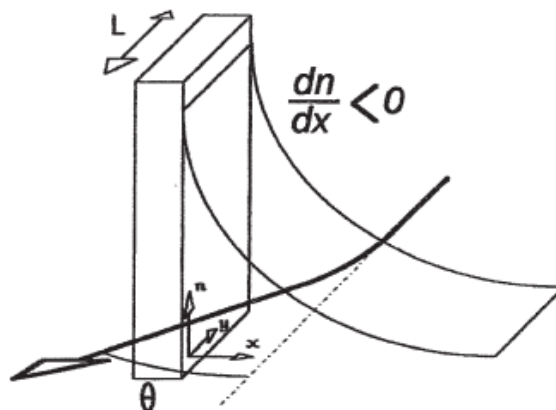


Figura 18 – Esquema da Deflexão de um feixe luminoso quando atravessa uma região em que se estabeleceu um gradiente de índice de refração. [34]

A deflexão do raio laser, alinhado perto e paralelamente à superfície de eléctrodo, no decorrer de um fluxo de massa (causado por um gradiente de concentração e concomitante gradiente de índice de refração) pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\theta(x, t) = \frac{L}{n} \sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \quad (6)$$

Onde θ é o ângulo de deflexão do raio laser, L é o comprimento do eléctrodo (percurso óptico no qual ocorre a perturbação), n o índice de refração da solução electrolítica, $(\partial n / \partial c)_i$ é a variação do índice de refração da solução causado pela variação da concentração da espécie i e $(\partial c_i / \partial x)$ é o gradiente de concentração da espécie i perpendicular à superfície do eléctrodo. [36]

A técnica de PBD é uma técnica bastante interessante para se poder estudar as trocas de iões que ocorrem num polímero. Esta técnica não é sensível às trocas de solvente, que existem, pois os gradientes de concentração são demasiado pequenos (logo não é possível alterar o índice de refração da solução). Esta característica torna-a complementar à microbalança de cristal de quartzo que regista o somatório indiscriminado de todos os fluxos de massa envolvidos nas transformações de um polímero, independentemente de se tratar de aniões, cатиões ou solvente. A utilização combinada das duas técnicas permite a resolução individual de cada contribuição.

2.4.2. Metodologia

Os ensaios de caracterização do comportamento redox dos filmes poliméricos previamente sintetizados foram efectuados por varrimento do potencial de eléctrodo entre -400 e 400 mV à velocidade de 50 mVs⁻¹ em solução 0,1M de LiClO₄ em carbonato de propileno^c.

Realizaram-se os ensaios de PBD recorrendo a um laser He-Ne de 2 mW (Oriel modelo 79200) com um diâmetro 1/e² de 0.63 mm. Através de lentes de quartzo o feixe é convergido para um diâmetro focal de 1/e² = 50 μm tendo o seu ponto focal no centro da célula – Figura 19.

^c Através desta técnica apenas se realizaram as caracterizações do comportamento redox dos filmes, tendo o crescimento do polímero sido realizado separadamente como indicado na secção 2.1.

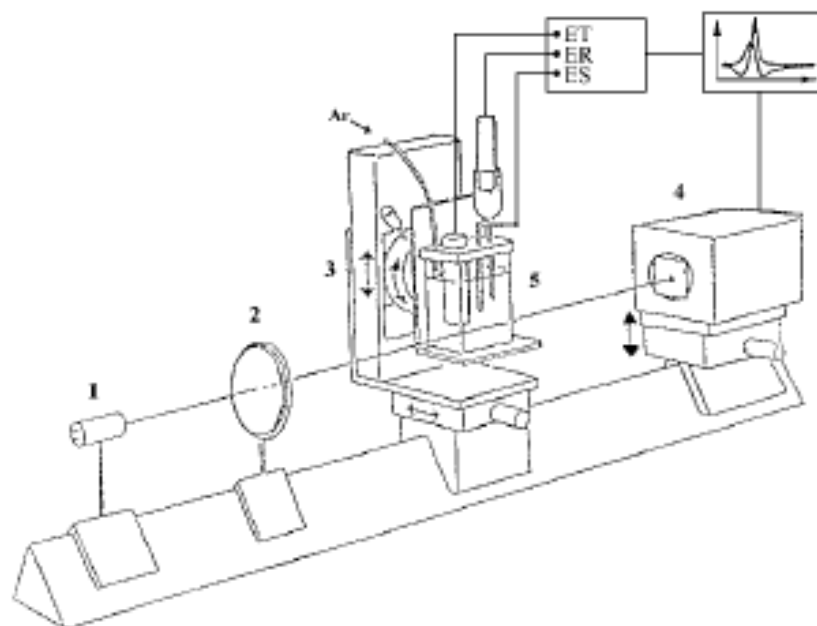


Figura 19 – Esquema da montagem do efeito miragem. 1 – Laser He-Ne, 2 – Lente de quartzo, 3 – Suporte da célula e eléctrodos com microcontrolo de posição, 4 – Fotodetector de posição, 5 – Célula electroquímica.

Uma *cuvette* de quartzo, com dimensões de $4,5 \times 2 \times 2$ cm, apresentada na Figura 20, foi colocada perpendicularmente ao feixe incidente e usada como célula electroquímica. O contra-eléctrodo de rede de platina foi colocado suficientemente afastado do eléctrodo de trabalho, de forma a assegurar que as transformações que nesse ocorrem não afectam a deflexão do laser que é causada pelos processos que têm lugar no eléctrodo modificado.



Figura 20 – *Cuvette* de Quartzo.

Os potenciais de eléctrodo referem-se ao eléctrodo saturado de calomelanos (ESC) que foi colocado num compartimento separado ligado à célula via um capilar de *luggin* (ver Figura 21).



Figura 21 – Montagem experimental da *cuvette* e eléctrodos.

Por forma a que o eléctrodo de trabalho fique paralelo ao laser, há que se usar um microcontrolador de modo a que se possa alterar a posição e orientação do próprio eléctrodo e do fotodetector. Esse microcontrolador denomina-se de “Encoder Mike Controller” modelo 1801 da marca Oriel.



Figura 22 – Controlador de posição Oriel.

Este controlador está ligado a três motores que executam tarefas diferentes. Um desses motores movimenta para cima ou para baixo o fotodetector (modelo SPOT-2DMI da Optilas), que consiste em dois fotodíodos separados por 10 μm , (o objectivo é que o laser tenha o seu foco exactamente entre os dois fotodíodos no início do ensaio); o segundo motor movimenta o eléctrodo de trabalho de modo a que este fique paralelo em relação ao laser; por fim, o terceiro motor movimenta toda a estrutura da célula electroquímica, e portanto movimenta o eléctrodo de trabalho, no sentido ascendente ou descendente.

O fotodetector está ligado a um amplificador diferencial – Figura 23 - desenvolvido na Faculdade de Ciências de Lisboa, que permite acompanhar o desvio do feixe com uma resposta nominal de $219 \text{ mV } \mu\text{m}^{-1}$ que, na arquitetura utilizada, resulta numa resposta de deflexão de $97 \mu\text{rad V}^{-1}$.

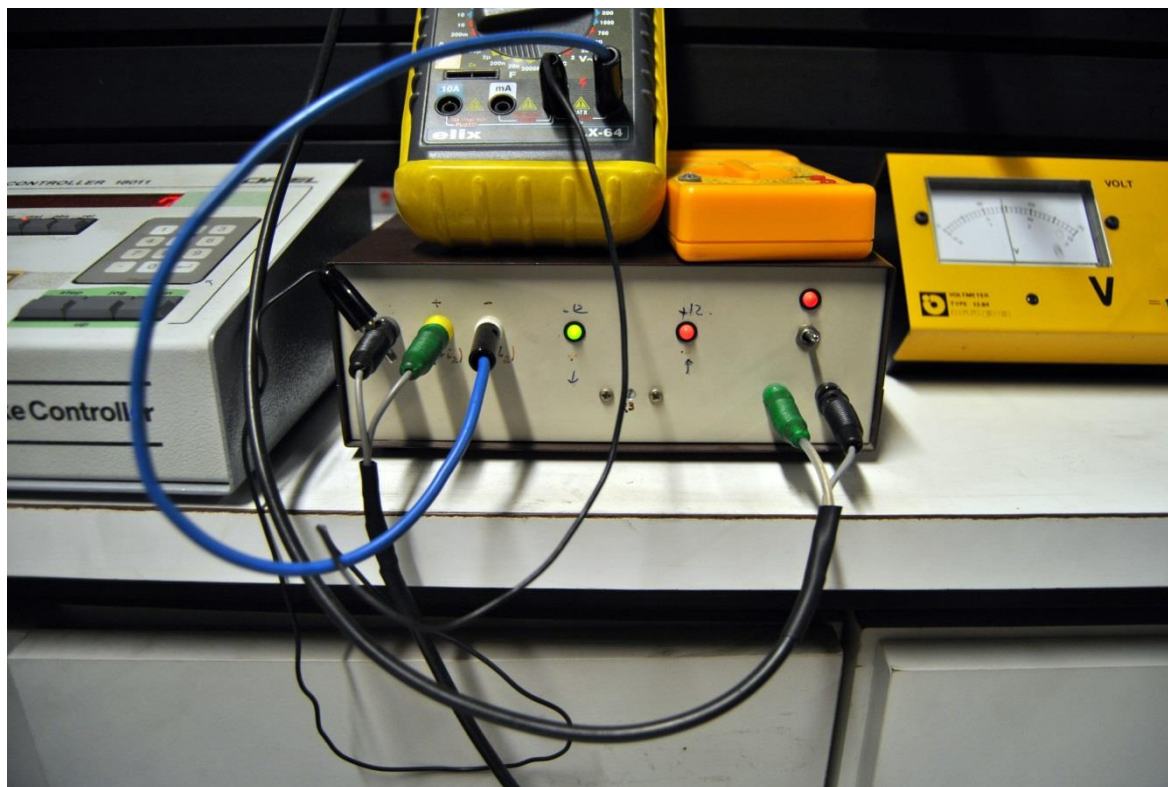


Figura 23 - Amplificador Diferencial.

Nas condições experimentais deste trabalho, e utilizando o método proposto por Vieil *et al* [37], estimou-se uma distância mínima entre eléctrodo e laser (x_0) de 93 μm . Acrescentou-se uma distância de 50 μm (x) à anterior, ficando então uma distância de trabalho de 143 μm para todos os ensaios efectuados.

Neste trabalho considera-se o sinal do desvio do feixe de luz de acordo com a convenção tradicional. Assim, um afastamento do laser face ao eléctrodo (fluxo de espécies em direcção ao eléctrodo) dá origem a um sinal de θ positivo, sendo o inverso verificado para uma deflexão negativa – Figura 24.

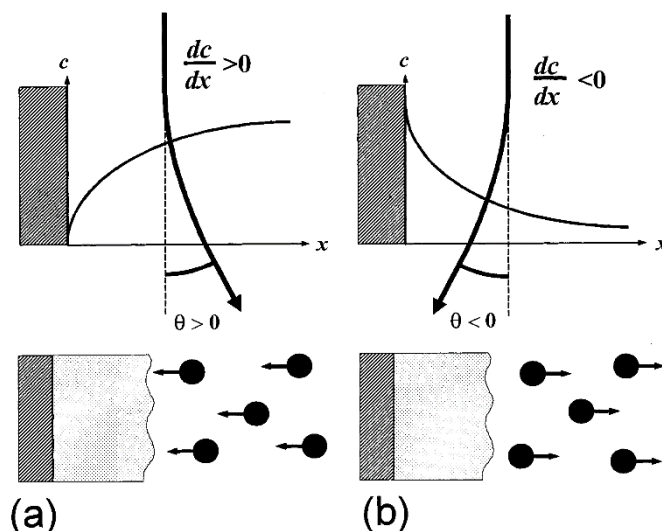


Figura 24 - Convenção de sinal utilizado neste trabalho. [38]

2.4.3. Convolução Temporal

A modificação da superfície de um eléctrodo a fim de lhe conferir algumas propriedades específicas é um campo interessante e cada vez mais importante. No entanto, a complexidade dos materiais depositados sobre esses eléctrodos aumenta a dificuldade de interpretação dos resultados obtidos principalmente utilizando apenas técnicas clássicas electroanalíticas. Nessa perspectiva é então necessário combinar estas técnicas com outras técnicas não electroquímicas de modo a que se possa, com maior facilidade, acompanhar a evolução das propriedades específicas durante uma análise electroquímica.

Como já referido, os resultados do PBD em conjunto com os do EQCM permitem distinguir as trocas iónicas das trocas de solvente. Utilizando estas técnicas mais a voltametria cíclica, e tendo em vista uma análise quantitativa, pode-se distinguir os fluxos catiónicos dos anódicos.

No entanto não é fácil combinar várias técnicas e aplicá-las ao mesmo tempo a um eléctrodo, principalmente devido ao facto dos polímeros, tal como referido atrás, serem materiais algo complexos. Em particular no PBD tem-se o problema do retardamento de propagação causado pela difusão das espécies entre a superfície do eléctrodo e o laser (tipicamente 100 μm) – Figura 25.

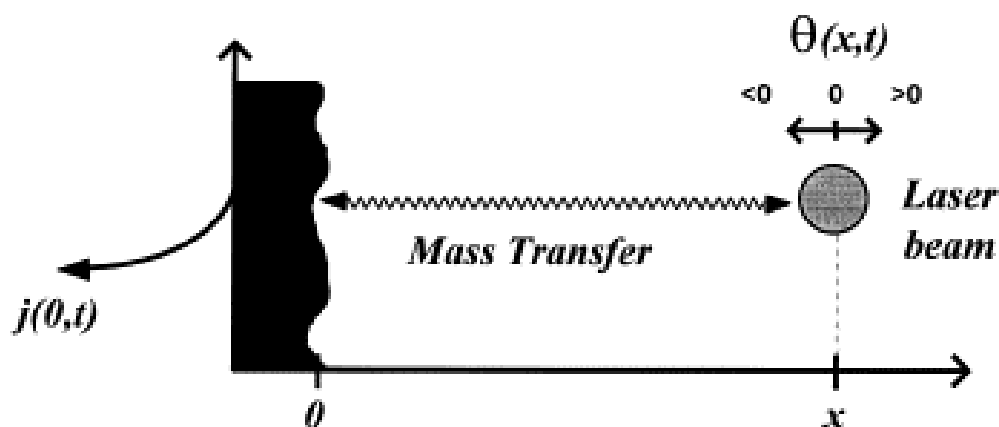


Figura 25 – Esquema do retardamento de propagação causado pela difusão das espécies entre a superfície do eléctrodo (onde ocorre a transferência de carga) e o laser (onde se detecta a transferência de massa). [38]

Uma análise quantitativa dos resultados de PBD requer a resolução desse retardamento o que se consegue por recurso a uma ferramenta matemática designada de convolução temporal [39]. Esta convolução é definida pela seguinte expressão:

$$f(t) * g(t) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau = \int_0^t f(t - \tau)g(\tau)d\tau \quad (7)$$

A expressão anterior define a convolução como sendo um integral temporal do produto escalar entre duas funções desfasadas no tempo. Este operador pode ser utilizado para relacionar a variação temporal da densidade de fluxo através do espaço (Figura 26):

$$J(x, t) = F(x, t) * J_i(0, t) \quad (8)$$

Pela expressão tem-se que $F(x, t)$ é a função transferência, que dá a natureza e as condições de fronteira da transferência de massa, que são independentes da perturbação aplicada ao sistema, representada pela densidade de fluxo local (segunda parcela do lado direito da equação) na interface.

Para um processo de difusão linear semi-infinita tem-se [39]:

$$F(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{(\pi Dt^3)}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (9)$$

Sendo que e tendo em conta a equação 6, quando o gradiente de concentração é proporcional ao ângulo de desvio do feixe:

$$\theta(x, t) = -\frac{h_i L}{z_i F A} F(x, t) * I(t) \quad (10)$$

Esta é a relação entre o ângulo de desvio do feixe e a corrente medida no eléctrodo, onde o parâmetro $h_i = k_i(dn/dc)/n2D$ é um factor de escala que traduz a extensão do fluxo atribuível à espécie i na medida da sua contribuição parcelar k_i para o fluxo total ($\sum_i k_i = 1$).

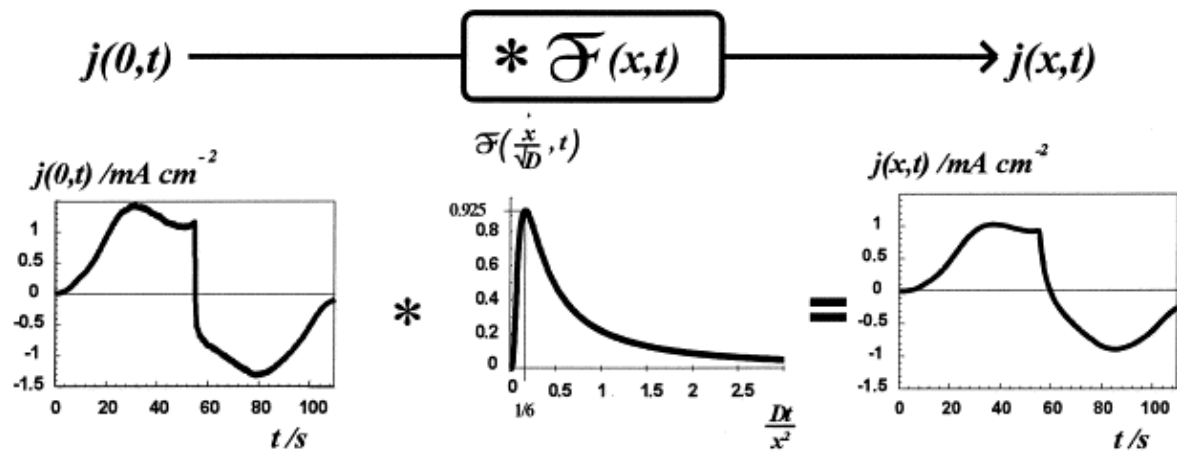


Figura 26 – Esquema do uso da ferramenta matemática da convolução. [38]

Para proceder à convolução do sinal de corrente com a função $F(x,t)$, utiliza-se um programa informático desenvolvido por *Viel* onde apenas é necessário introduzir um parâmetro que depende da distância entre o eléctrodo e o feixe e ainda do coeficiente de difusão da espécie i , assim como o factor de escala calculado para essa espécie (função de D , n e dn/dc). Daí obtém-se o fluxo de massa de uma determinada espécie projectado à distância x do eléctrodo, traduzido num valor de deflexão do feixe. [38] O ajuste da curva convoluída ao deflectograma experimental permite determinar o valor de k_i para cada espécie i , ou seja, a participação relativa que cada espécie tem no fluxo de massa e, portanto, no processo de transferência de carga.

2.5. Elipsometria

2.5.1. Descrição

A Elipsometria foi uma das primeiras técnicas ópticas a ser aplicada ao estudo de processos de eléctrodo e embora seja uma técnica conhecida por quase um século, o seu uso cresceu bastante nas últimas décadas, fruto do desenvolvimento dos meios informáticos necessários aos cálculos complexos que requer. [40] Esta técnica pode ser utilizada para determinar as propriedades dieléctricas de superfícies e filmes finos. Dependendo dos modelos físicos empregues pode ainda ser utilizada para determinar outros parâmetros, tais como a rugosidade, concentração do dopante, a espessura do filme, entre outros.

Esta técnica mede a variação do estado de polarização de um feixe de luz que é reflectido especularmente por uma determinada superfície (ainda que possa ser aplicada em modo de transmissão). Desta forma a elipsometria tem sido utilizada para caracterizar materiais, ou fenómenos que ocorrem na sua superfície, quer *ex-situ* quer em tempo real (*in-situ*), medindo a mudança de polarização da luz quando esta se reflecte ou transmite nessa superfície.

A fim de se definir um feixe de luz monocromática é necessário, além de conhecer a frequência, amplitude e a direcção de propagação do mesmo, incluir informação sobre os vectores eléctrico e magnético que descrevem o estado de polarização. Estes vectores são ortogonais e relacionam-se através da amplitude e frequência, sendo apenas necessário considerar um deles para descrever o formalismo associado a esta técnica; normalmente é utilizado o vector campo eléctrico.

Se este vector se encontra num plano o feixe diz-se ser linearmente polarizado. Mas pode-se ir mais longe, se este plano se encontra paralelo ao plano de incidência numa superfície o feixe passa a denominar-se p-polarizado (com campo eléctrico polarizado paralelamente ao plano de incidência, \vec{E}_p), ao passo que um feixe polarizado num plano perpendicular ao plano de incidência é referido como s-polarizado (com campo eléctrico polarizado perpendicularmente ao plano de incidência, \vec{E}_s).

Para qualquer feixe é possível decompor o vector campo eléctrico nas suas componentes s e p, e quando estas componentes têm a mesma frequência, mas diferente fase e amplitude, o feixe de luz passa a ser elipticamente polarizado. Diz-se elipticamente pois em qualquer ponto do feixe de luz, o vector eléctrico irá descrever uma elipse à medida que o tempo evolui. [24]

A Figura 27 mostra como todo o processo de medição elipsométrica decorre, onde ϕ_0 é o ângulo de incidência do laser, Δ a variação relativa de fase, Ψ a variação de relativa amplitude.

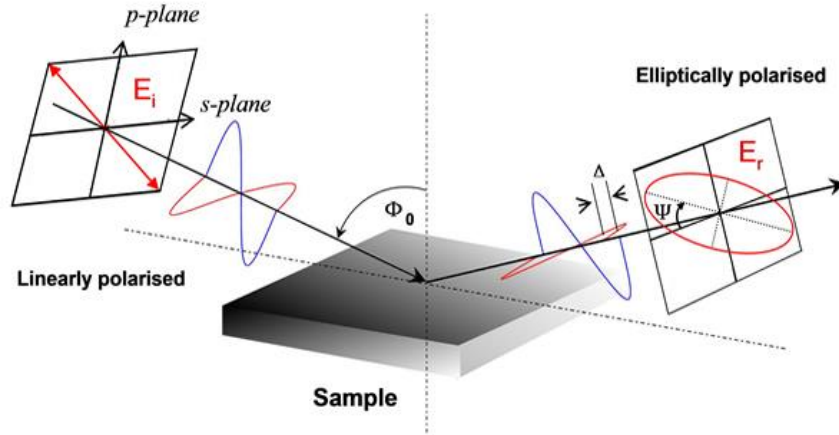


Figura 27 - Princípio da Elipsometria - reflexão especular de um feixe linearmente polarizado por uma superfície. [41]

O estado dessa polarização elíptica é assim definido por dois parâmetros, Ψ (designado por azimuth ou ângulo azimuthal) e Δ (designado por fase ou ângulo de fase), em que $\tan \Psi$ é a relação entre as amplitudes das componentes p e s do vector eléctrico e Δ é a diferença de fase entre estas componentes. Após a reflexão numa superfície, os valores de Δ e Ψ variam, e estas alterações estão relacionadas com as propriedades ópticas das interfaces, para além do ângulo de incidência, e das características intrínsecas do feixe luminoso.

$$\frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (11)$$

Onde \hat{r}_p e \hat{r}_s são os coeficientes de reflexão de Fresnel, que dependem das propriedades do material em análise.

$$\hat{r}_s = \frac{\vec{E}_p^{ref}}{\vec{E}_p^{inc}}; \hat{r}_p = \frac{\vec{E}_s^{ref}}{\vec{E}_s^{inc}} \quad (12)$$

Esta técnica envolve medir os valores de Δ e Ψ após um feixe de luz linearmente polarizado sofrer reflexão. É a principal técnica utilizada para determinar as constantes ópticas de superfícies e é também amplamente utilizada para investigar as propriedades de filmes finos. Esta última aplicação da elipsometria é a que tem maior importância. [24]

Os parâmetros elipsométricos são correlacionáveis com as propriedades ópticas dos materiais em estudo, nomeadamente com o seu índice de refração complexo $\hat{n} = n - ik$ que contempla a parte real do índice de refração n e a sua componente imaginária, o coeficiente de extinção k , que está directamente relacionado com o coeficiente de absorção $\alpha = 4\pi k/\lambda$. No caso de filmes finos depositados sobre um dado material, Ψ e Δ são também sensíveis à espessura do filme, empregando-se normalmente modelos físicos que traduzem a estrutura e a arquitetura dessa camada para assim se determinarem os seus parâmetros ópticos e a sua espessura.

2.5.2. Metodologia

Os ensaios elipsométricos *in-situ* foram efectuados no elipsómetro Sentech modelo SE-400, apresentado na Figura 28, a operar em modo PCSA (polarizer-compensator-sample-analyzer). O comprimento de onda (λ) do laser He-Ne é de 632,8 nm, o seu ângulo de incidência é de 70° e o ângulo de polarização em relação ao plano de incidência é de 45°.



Figura 28 – Montagem do sistema, elipsómetro ligado a computador e potenciostato (à esquerda).

Este elipsómetro está ligado a um computador a operar com o software “SE401 insitu program” que recolhe o sinal resultante, fornecendo os valores de Δ e Ψ a cada 2s, e a um potenciostato EG&G de modelo 273a (Figura 29) que controla os parâmetros electroquímicos de ensaio.



Figura 29 – Potenciostato utilizado em conjunto com a elipsometria.

Para célula electroquímica utilizou-se uma célula electro-óptica com dois compartimentos que aloja 3 eléctrodos (Figura 30). Esta célula contém duas janelas de quartzo que se posicionam na normal ao feixe laser (20° em relação à base da célula). O eléctrodo utilizado como referência foi o eléctrodo saturado de calomelanos, como contra-eléctrodo utilizou-se um eléctrodo de rede de platina e, como eléctrodo de trabalho, um disco de platina de elevada pureza (Specpure) com uma área exposta à solução de 0,196 cm².

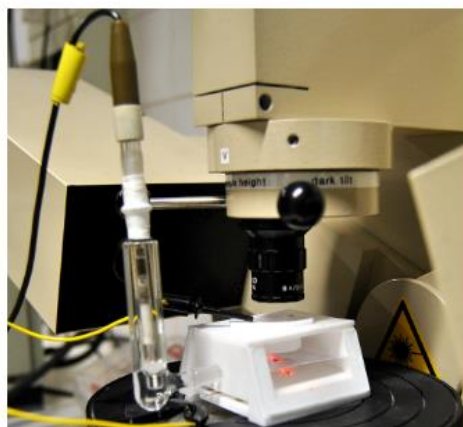
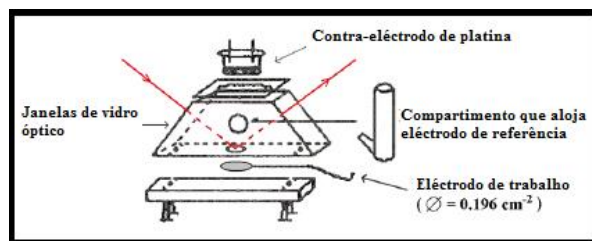


Figura 30 - Em cima: Esquema de montagem da célula. Em baixo: Célula utilizada e eléctrodos.

Os filmes foram crescidos de acordo com a metodologia descrita no ponto 2.1 pelos modos potencioestático e potenciodinâmico, enquanto se mediam os parâmetros elipsométricos (Δ e Ψ). No primeiro caso manteve-se um potencial de 900 mV durante 120 segundos e para o segundo caso fizeram-se varrimentos de potencial entre -850 e 850 mV a uma velocidade de 20 mVs^{-1} durante 5 ciclos.

O comportamento redox dos eléctrodos modificados em 0,1M LiClO_4 /carbonato de propileno foi avaliado por voltametria cíclica a uma velocidade de varrimento de 50 mVs^{-1} no intervalo compreendido entre -400 e 400 mV. Estes ensaios foram acompanhados de medidas elipsométricas.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.1. Electrosíntese do PEDOT:PSS

Neste trabalho sintetizaram-se filmes de PEDOT:PSS por via potenciostática e potenciodinâmica. A selecção dos valores de potencial a aplicar durante a síntese, em qualquer dos modos de crescimento, requereu uma avaliação inicial do comportamento electroquímico do monómero sobre o eléctrodo de platina. Ensaio preliminares (não apresentados) foram realizados por voltametria cíclica e permitiram definir a janela de potencial de trabalho. Assim foi estabelecido um valor máximo de potencial de 0,9V, de forma a que a oxidação do monómero não ocorra a velocidades demasiado elevadas com a consequente falta de aderência do filme formado e eventual sobreoxidação do mesmo.

Para o crescimento potenciodinâmico dos filmes PEDOT:PSS o limite anódico de 0,85V foi aquele que originou filmes que exibiam a sua conversão redox mais reproduzível – condição essencial para a sua aplicação em baterias de elevado desempenho – pelo que foi esse o valor escolhido como limite máximo do varrimento de potencial. Decidiu-se estabelecer uma velocidade de varrimento fixa de 20 mVs^{-1} , que produzia filmes bastante estáveis e aderentes, para não introduzir novas variáveis, para além do modo electroquímico de crescimento, que condicionam a estrutura física do polímero. O limite catódico de varrimento foi estabelecido em -0,85V o que permite um intervalo suficientemente amplo de potencial ao longo do qual o polímero pode, durante a sua conversão redox, passar por um extenso e lento processo de relaxação conducente a adquirir uma estrutura correspondente a um estado de baixa energia.

3.1.1. Crescimento Potenciodinâmico

A Figura 31 mostra a resposta voltamétrica registada durante a síntese potenciodinâmica dos filmes de PEDOT:PSS. Observa-se no primeiro varrimento anódico o desenvolvimento de uma corrente positiva a valores de potencial superiores a $\approx 0,72\text{V}$ correspondente à oxidação do monómero.

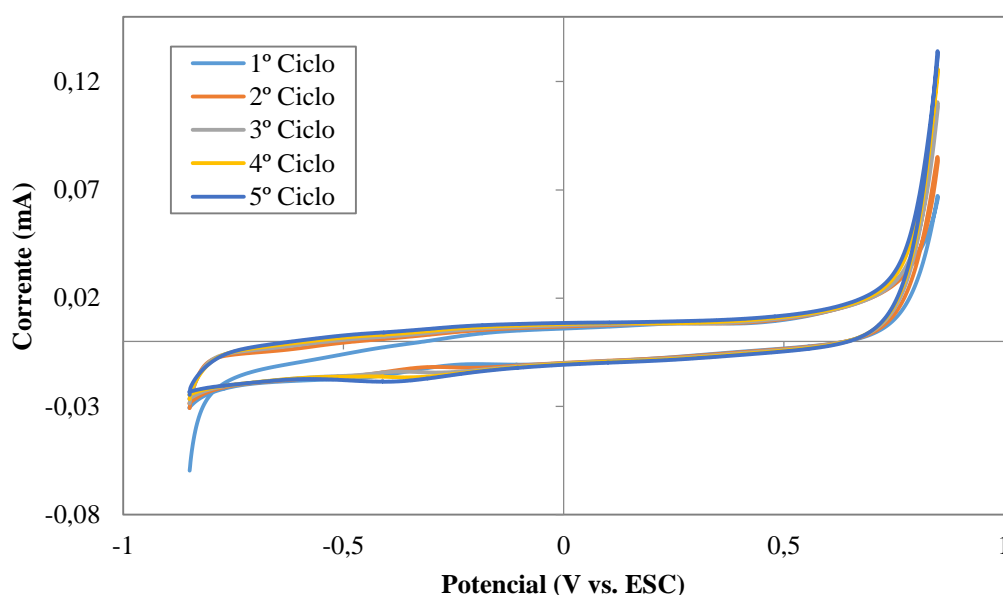


Figura 31 – Crescimento Potenciodinâmico de PEDOT:PSS em solução aquosa de 10 mM de EDOT e NaPSS a 0.1 M, para potenciais compreendidos entre -850 mV e 850 mV e velocidade de varrimento de 20 mVs^{-1} .

Ainda que pouco notório, ocorre o cruzamento das linhas voltamétricas após inversão do sentido de varrimento de potencial a valores próximos de 0,82V, indicativo do processo de nucleação do polímero, ou seja, da criação de uma nova fase à superfície do eléctrodo. Nos ciclos voltamétricos subsequentes tem lugar o desenvolvimento dessa fase polimérica por oxidação do monómero na região limite positiva do intervalo de potencial. As correntes envolvidas na oxidação do monómero ciclo após ciclo são sucessivamente maiores o que se deve ao contínuo aumento da área real do polímero, pois trata-se de um material poroso. O crescimento da matriz polimérica ao longo do processo é revelado pelo aparecimento de ondas voltamétricas pouco estruturadas na gama de potencial -0,4 ó 0,2V, que naturalmente envolvem mais carga nos ciclos sucessivos, correspondentes aos processos de conversão redox do PEDOT:PSS.

Ao longo deste trabalho foram sempre utilizados cinco ciclos de crescimento para a síntese potenciodinâmica dos filmes poliméricos, registando-se apenas ligeiras diferenças nos voltamogramas obtidos, resultantes das diferenças de geometria das células empregues nos diversos estudos efectuados (células de vidro, de elipsometria e de EQCM).

3.1.2. Crescimento Potenciostático

Na Figura 32 encontram-se os cronoamperogramas registados durante a síntese potencioestática do PEDOT:PSS para os primeiros 30 segundos de crescimento.

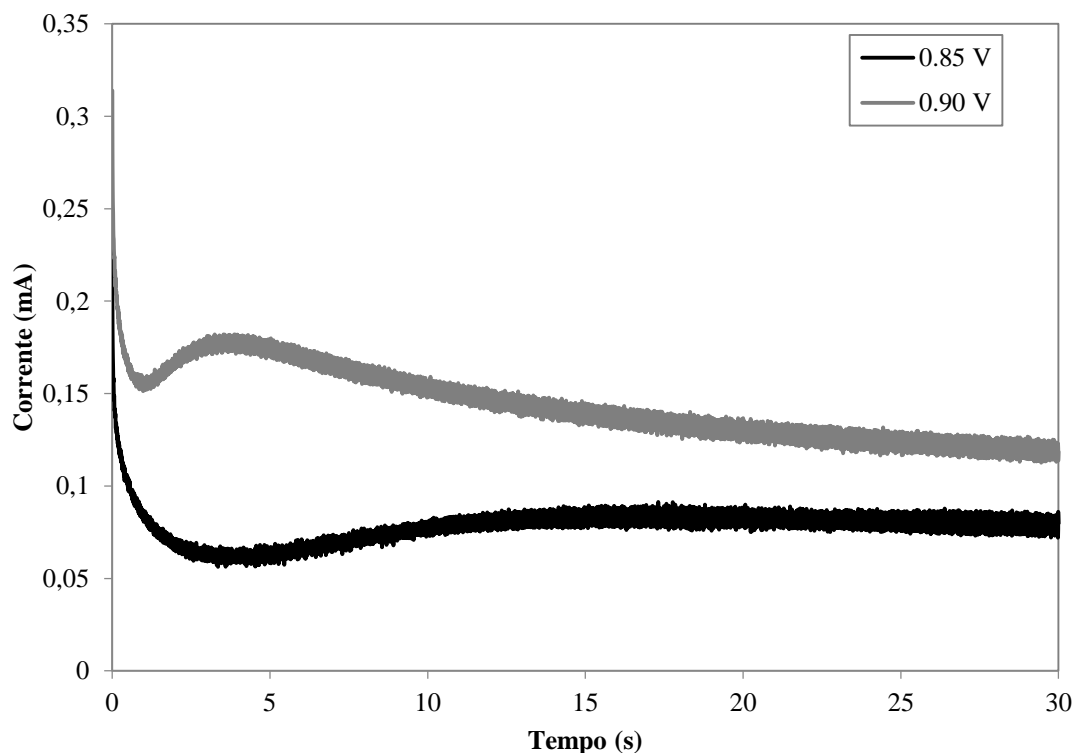


Figura 32 – Cronoamperograma do crescimento de PEDOT:PSS em solução aquosa de 10 mM de EDOT e NaPSS a 0.1 M, para potenciais constantes aplicados de 850 mV e 900 mV.

Estes cronoamperogramas mostram, após carga inicial da dupla camada, um mínimo de corrente, que corresponde à formação dos primeiros núcleos de polímero à superfície do eléctrodo. O tempo requerido para se atingir esse mínimo, e portanto para se iniciar a deposição da nova fase, é inversamente proporcional ao potencial aplicado. A seguir a esse mínimo tem lugar o crescimento e

coalescência dos núcleos, até se atingir um valor máximo da corrente que corresponde à completa cobertura do eléctrodo. [42] Naturalmente, também o tempo necessário para se atingir este estágio de formação de um filme polimérico é tanto menor quanto maior o potencial aplicado.

De seguida, e à medida que o filme vai engrossando, regista-se uma diminuição dos valores de corrente o que traduz uma condutividade não muito elevada dos filmes formados por esta metodologia face à polimerização potenciodinâmica, em que se observou um contínuo aumento da corrente de oxidação do monómero ao longo do crescimento. O decréscimo de corrente verificado na síntese potencioestática é mais acentuado a 0,9V o que indicia a formação de cadeias poliméricas mais ramificadas (o que penaliza a condutividade do material). Este aspecto poderá não ser determinante para a aplicação que se pretende neste trabalho pois, se a menor condutividade implica a menor quantidade de iões dopantes, a maior ramificação das cadeias origina normalmente a criação de filmes mais porosos o que permitirá uma maior facilidade de ingresso e expulsão desses mesmos iões.

No desenvolvimento deste trabalho optou-se por realizar a síntese potencioestática dos filmes de PEDOT:PSS a 900 mV durante 120 segundos, por ser a metodologia que originava filmes com electroactividade comparável aos conseguidos por via potenciodinâmica nas condições anteriormente estabelecidas.

3.2. Estudo do Crescimento do PEDOT:PSS por Elipsometria

Com o objectivo de obter informação acerca das propriedades dieléctricas dos filmes de PEDOT:PSS e estimar a sua espessura, o crescimento destes filmes foi acompanhado por elipsometria. A Figura 33 apresenta o transiente de crescimento registado durante a síntese potencioestática de um filme a 0.9V durante 120s, enquanto a Figura 34 mostra a evolução temporal, simultaneamente registada, dos parâmetros elipsométricos.

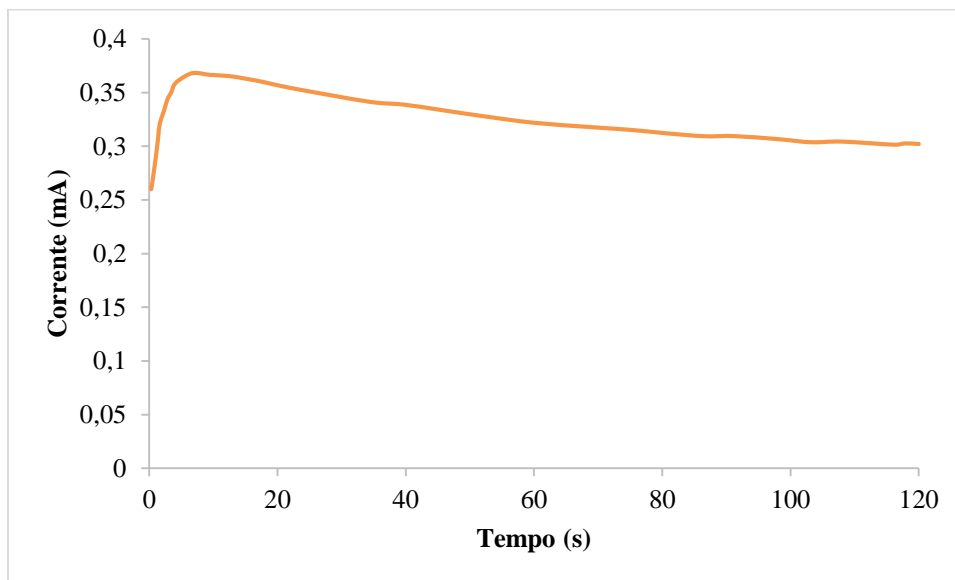


Figura 33 – Cronoamperograma registado durante o crescimento potencioestático do PEDOT:PSS na célula de elipsometria a 900mV durante 120s.

O cronoamperograma apresentado na Figura 33 é representativo dos diversos ensaios efectuados por elipsometria *in-situ*. O transiente de corrente revela as principais características já discutidas na análise da Figura 32, embora registe valores de corrente mais elevados devido à muito diferente geometria da célula e diferente dimensão do eléctrodo.

Na Figura 34 são apresentados os parâmetros elipsométricos Ψ e Δ colectados ao longo do tempo do ensaio. A evolução temporal destes parâmetros segue a forma esperada para o crescimento deste tipo de polímero. [43] A pequena amplitude de variação do ângulo azimutal reflecte a formação de uma fase em que a absorção óptica não é fortemente dependente da espessura e o facto de se desenvolver uma onda completa de Ψ durante o crescimento indicia a formação de um filme com uma espessura apreciável (na ordem das centenas de nanómetros). [44]

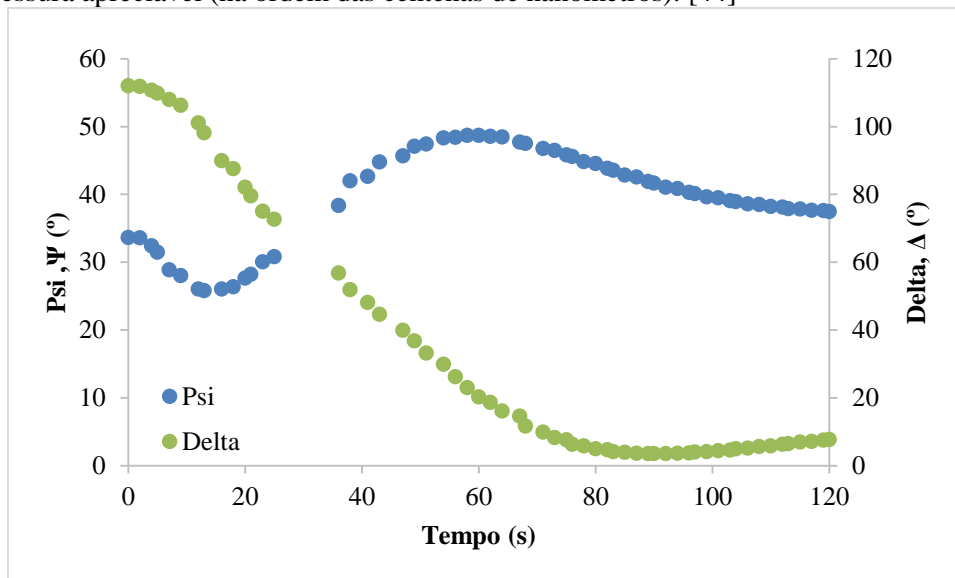


Figura 34 – Parâmetros elipsométricos registados durante o crescimento potencioestático do PEDOT:PSS (vd. Figura 33).

Os dados elipsométricos foram obtidos de modo a que se conseguisse estimar o valor da espessura do filme sintetizado e as suas propriedades ópticas no estado oxidado. Para tal seguiu-se um método bem estabelecido para deduzir estes parâmetros a partir dos dados experimentais. [45] Este método consiste em simular o crescimento de uma fase sólida, com propriedades ópticas definidas, sobre o eléctrodo, e ajustar essa curva simulada aos valores experimentais. Para se fazer essa simulação tem que se considerar um dado modelo físico que traduza a arquitectura da fase sólida sobre o eléctrodo, sendo o modelo mais simples o da formação de uma fase homogénea sobre o eléctrodo. Esta abordagem para deduzir a espessura do filme e o seu índice de refacção complexo deve-se ao facto de, mesmo para um modelo simples de um filme homogéneo sobre um substrato, a relação entre estas propriedades e os parâmetros elipsométricos consistir numa equação excêntrica, ou seja, sem resolução analítica.

Os valores experimentais de Ψ vs. Δ e resultado da simulação tendo por base o modelo de formação de uma camada homogénea sobre o eléctrodo encontram-se na Figura 35. Apesar da dificuldade acrescida em colectar os parâmetros elipsométricos devida ao facto de a solução de polimerização não ser completamente homogénea (solução com aspecto de emulsão) foi possível obter um ajuste razoável considerando um filme formado por uma camada homogénea com índice de refacção igual a $1,32 - 0,141i$ com uma espessura final de 493 nm. As propriedades ópticas deste polímero são comparáveis às de um polímero preparado também de forma potencioestática em solução aquosa de perclorato de lítio [45] em que se obteve um índice de refacção de $1,2 - 0,35i$.

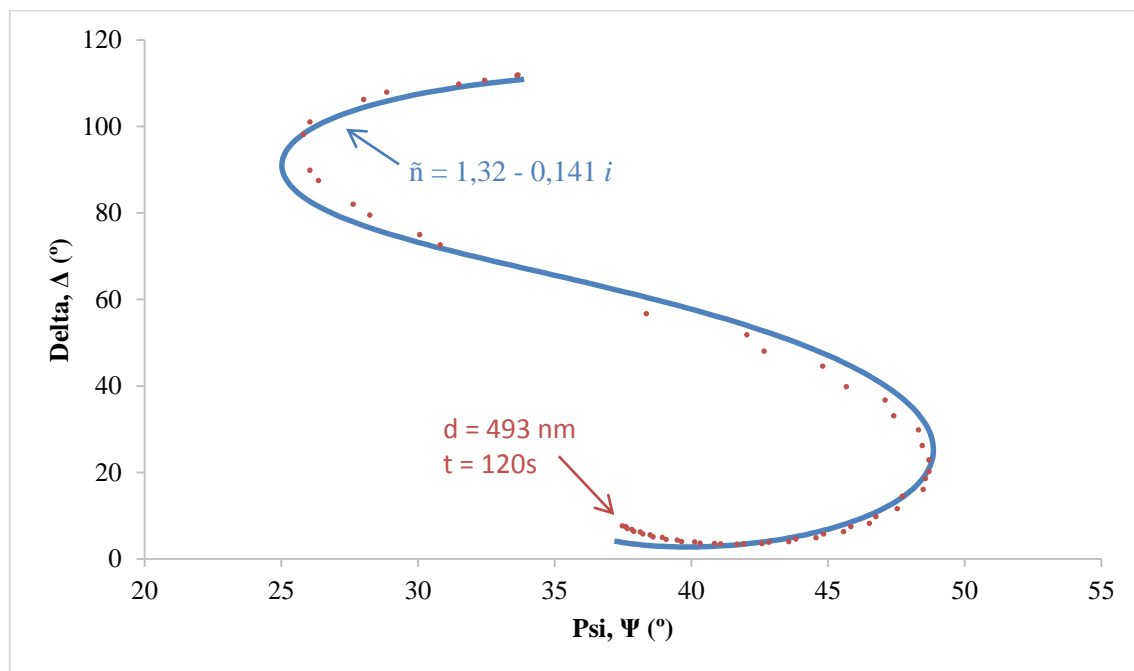


Figura 35 - Dados elipsométricos experimentais (pontos) e evolução simulada de Δ e Ψ (linhas) de um filme composto por uma camada homogénea.

Embora, numa primeira aproximação, os dados indicassem que este polímero poderia ser visto como constituído por apenas uma camada, tentou-se refinar o modelo no sentido de conseguir um melhor ajuste aos dados experimentais considerando o filme composto por duas camadas homogéneas. O resultado desta nova simulação é apresentado na Figura 36.

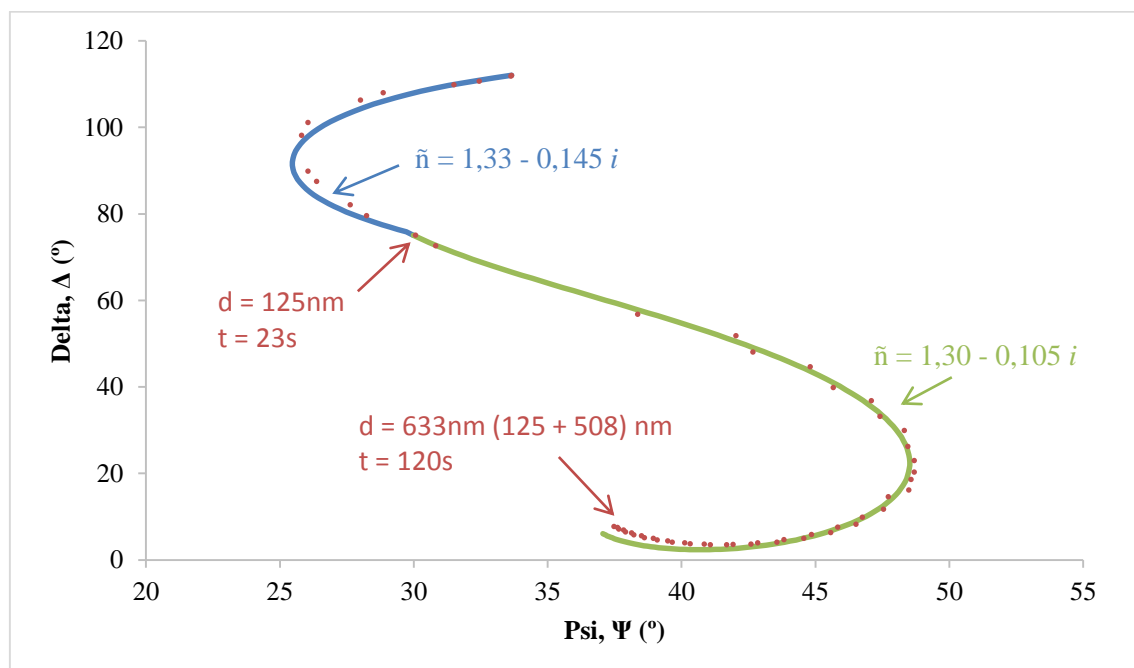


Figura 36 – Dados experimentais elipsométricos (pontos) e evolução simulada de Δ e Ψ (linhas) de um filme composto por duas camadas homogéneas.

Como se pode observar pela figura anterior, no caso de se modelar o filme polimérico como uma fase composta por duas camadas, estas seriam muito idênticas em termos de propriedades ópticas. Observa-se que os índices de refração de ambas as camadas são muito próximos, sendo a primeira (a camada interior) igual a $1,33 - 0,145i$ e a segunda (camada exterior/superficial) com $1,30 - 0,105i$. A camada interior seria um pouco mais absorvora (se bem que os dois valores são muito idênticos), pois o seu coeficiente de extinção é superior ao da camada exterior. Em termos de porosidade – propriedade fortemente reflectida pela parte real do índice de refração – as diferenças registadas não são significativas.

Perante estes dados pode afirmar-se que o polímero PEDOT:PSS, preparado potenciostaticamente a 0,9V durante 120s, pode ser visto como um material composto por uma só camada homogênea com uma espessura próxima de 500 nm.

Também a síntese potenciodinâmica do PEDOT:PSS foi acompanhada por elipsometria estando os dados recolhidos durante o crescimento do polímero representados na Figura 37.

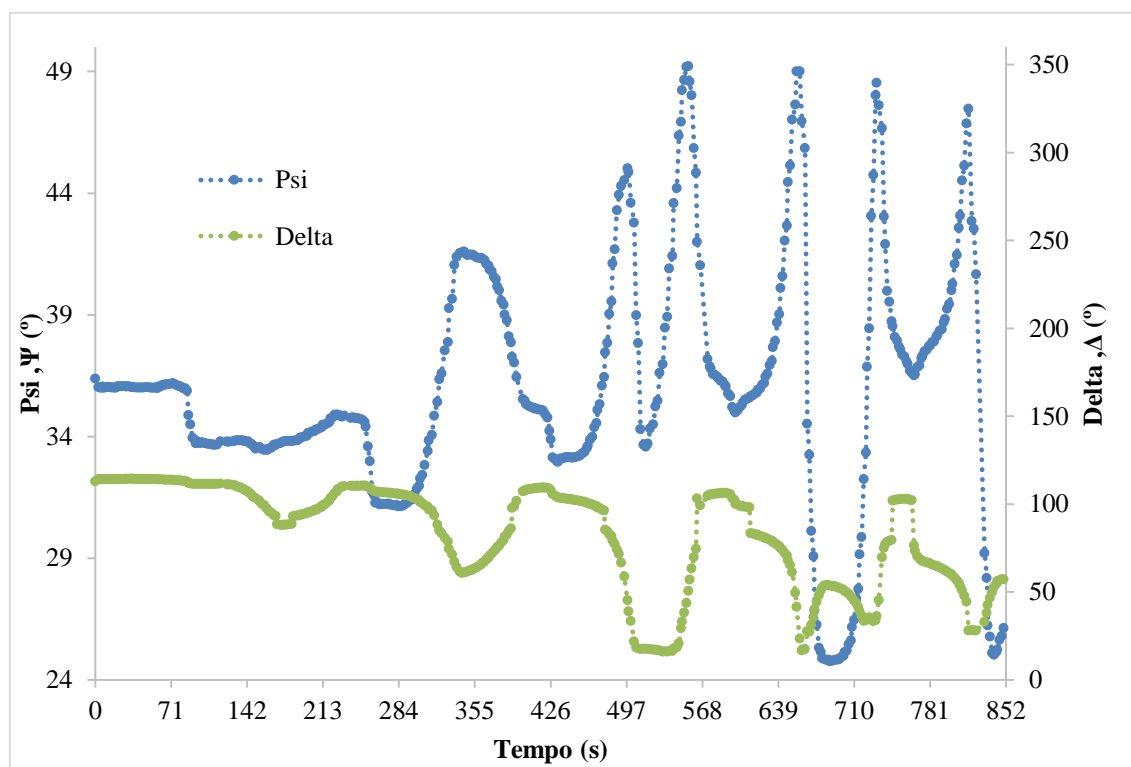


Figura 37 –Parâmetros elipsométricos do crescimento potenciodinâmico.

A evolução de Ψ e Δ durante a síntese traduzem as alterações à superfície do eléctrodo causadas pelo engrossamento do polímero nas regiões de potencial onde ocorre a oxidação do monómero, assim como as modificações das suas propriedades motivadas pela conversão redox que a matriz polimérica sofre na gama intermédia de potencial. O aumento da amplitude dos sinais é fruto do aumento da espessura do filme à medida que o tempo de ensaio progride, pois os parâmetros Ψ e Δ reflectem variações das propriedades de uma cada vez maior quantidade de polímero.

Usando estes dados foi possível elaborar perfis elipsométricos que espelham as propriedades do filme a um dado valor de potencial em ambos os sentidos do varrimento, ao longo do seu crescimento. As representações de Δ vs. Ψ aos valores de potencial de -850, -550, -270, 50, 330 e 830 mV estão ilustradas para o varrimento anódico e catódico nas Figura 38 e Figura 39, respectivamente.

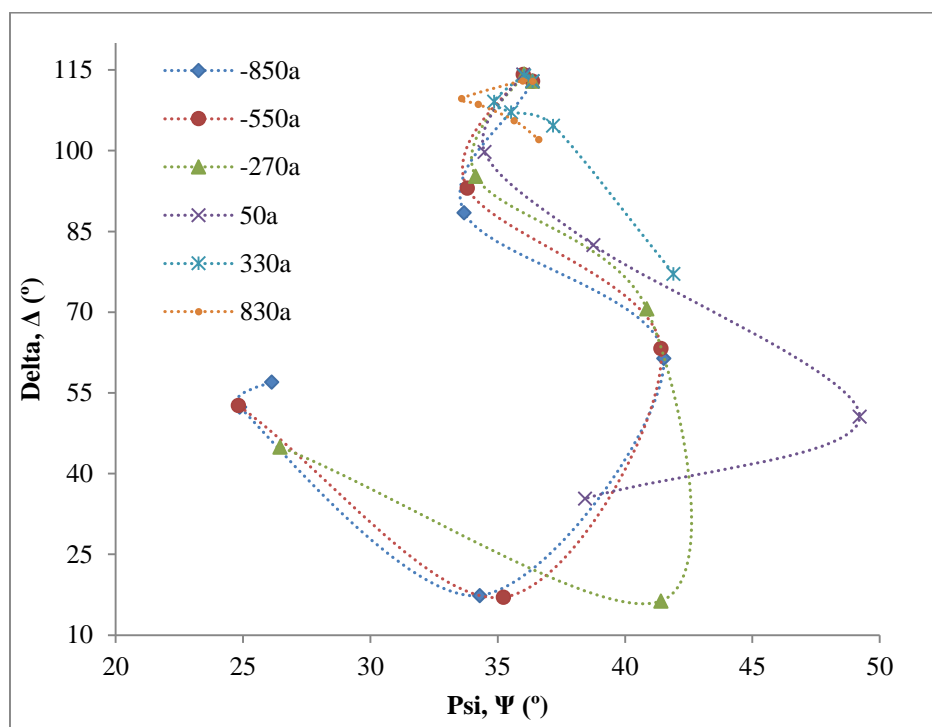


Figura 38 - Representações Δ vs. Ψ registados aos valores de potencial assinalados, no varrimento anódico, durante o crescimento potenciodinâmico do PEDOT:PSS. As linhas representadas apenas unem cada série de pontos para uma melhor visualização e não correspondem ao resultado de qualquer simulação.

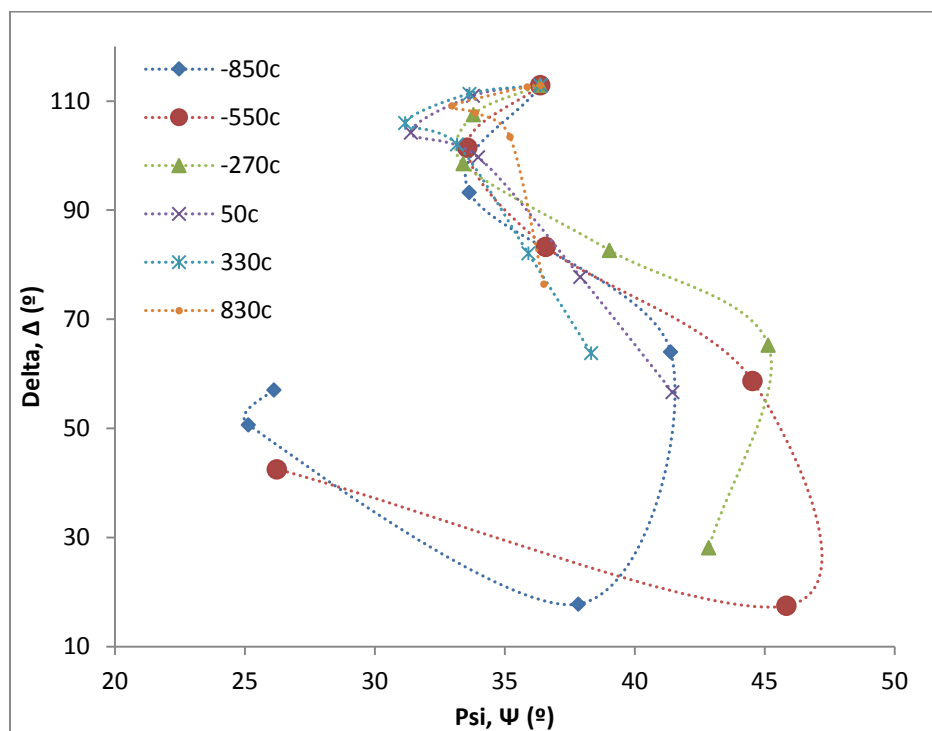


Figura 39 – Representações Δ vs. Ψ registados aos valores de potencial assinalados, no varrimento catódico, durante o crescimento potenciodinâmico do PEDOT:PSS. As linhas representadas apenas unem cada série de pontos para uma melhor visualização e não correspondem ao resultado de qualquer simulação.

Observam-se diferenças significativas nos percursos descritos pelas representações Δ vs. Ψ para os diferentes valores de potencial o que indicia profundas alterações estruturais da matriz polimérica

de acordo com o seu estado de oxidação. Esta evolução dos parâmetros elipsométricos é, como se detalha adiante, bastante informativa, e resulta da particular sensibilidade do ângulo de fase (Δ) à densidade óptica do filme e do ângulo azimutal (Ψ) à absorção da luz pelo polímero. Assim o declive da variação de Δ traduz as modificações da densidade do filme associadas ao fluxo de solvente/solução electrolítica para o interior ou exterior da matriz polimérica. Já a contribuição da estrutura electrónica do filme, a cada valor de potencial, para a absorção da luz por parte deste, é reflectida pelas diferentes amplitudes de variação de Ψ com o engrossamento do filme. [43]

Durante o varrimento anódico (Figura 38), à medida que o potencial se aproxima de valores ao qual o polímero é oxidado (perto de 0V – *vd.* Figura 31), regista-se uma diminuição da absorção luminosa, espelhada pelo aumento de amplitude de variação de Ψ . A rápida diminuição de Δ a baixos valores de potencial para os ciclos iniciais de crescimento, indiciam a natureza densa do filme polimérico, que só se expandirá (aumento da porosidade) com a concomitante entrada de solvente e/ou solução electrolítica a elevados valores de potencial; tal deverá ocorrer a $E > 50\text{mV}$ pois a $E=330\text{mV}$ a variação de Δ durante o crescimento é já bastante limitada.

No varrimento catódico de potencial (Figura 39), para valores onde o polímero se encontra completamente oxidado (830 mV) a representação Δ vs. Ψ segue uma trajectória análoga à registada durante o varrimento anódico, podendo-se concluir que nesta região, para além do engrossamento do polímero, não se verificam modificações estruturais dignas de registo. Este estado de maior porosidade e baixa absorção luminosa (pequena amplitude de variação de Δ com reduzidos declives iniciais), característico de uma fase de PEDOT:PSS oxidada, mantém-se até ao valor de 50 mV. A partir deste valor (por exemplo a -270 mV) assiste-se a uma compactação do polímero e aumento do seu carácter absorvor (mais rápida diminuição de Δ e menor variação de Ψ nos primeiros ciclos, respectivamente), característicos da formação de uma fase de PEDOT:PSS reduzida. Estes resultados mostram que as alterações estruturais que o polímero sofre durante a sua conversão redox estão basicamente limitados ao intervalo de potencial entre -0,4 e 0,4 V. Assim sendo, este foi o intervalo de potencial escolhido para avaliar o desempenho deste polímero como potencial material de cátodo de baterias de ião lítio, pois é aí que todas as transformações ocorrem, sabendo-se de antemão que o filme suporta a aplicação de valores de potencial mais elevados, sem que isso tenha consequências nas suas propriedades estruturais.

3.3. Estudo do Comportamento Redox do PEDOT:PSS por EQCM

Ainda que o solvente, por excelência, utilizado nas baterias de ião lítio seja o carbonato de propileno, a sua elevada viscosidade ($\eta = 2,5 \text{ mPa s}$ a 25°C) não permitiu a realização de ensaios na microbalança electroquímica de cristal de quartzo usada neste trabalho. Assim, a caracterização dos processos redox dos filmes de PEDOT:PSS foi acompanhada por medidas electrogravimétricas em soluções de LiClO_4 em acetonitrilo ($\eta = 0,34 \text{ mPa s}$ a 25°C). Desta forma, e uma vez que esta técnica é sensível aos fluxos de solvente, estes estarão subestimados face ao que ocorrerá em condições operativas reais (com carbonato de propileno), dada a menor massa molar do acetonitrilo ($M_{\text{CH}_3\text{CN}} = 41 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,79 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C ; $M_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = 102 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3} = 1,21 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C). De qualquer forma, uma vez que o solvente é apenas incorporado/expulso fruto das transformações estruturais do polímero, as conclusões retiradas deste estudo aplicar-se-ão a qualquer outro solvente com os devidos ajustes dos valores de massa envolvidos.

Na Figura 40 encontra-se representada a caracterização voltamétrica do comportamento redox do PEDOT:PSS formado potenciostaticamente, em acetonitrilo contendo 0,1M LiClO_4 . A resposta voltamétrica obtida é comumente designada por “forma de borboleta” e espelha um material com elevada capacidade. Essa capacidade é na verdade resultado de processos faradaicos que envolvem o polímero, que forçam o acumular de carga (iões dopantes na vizinhança dos *sites* oxidados) na dupla camada electrificada. Estas características típicas de um supercondensador são, quando reproduzíveis e estáveis, as mais desejadas para a preparação de eléctrodos em qualquer bateria. No

presente caso é de realçar a reprodutibilidade conseguida nos três ciclos voltamétricos de caracterização do polímero. Embora os processos faradaicos ocorram na globalidade do intervalo de potencial analisado, as ondas de oxidação e redução estão centradas a valores próximos de 0,2 e 0V, respectivamente.

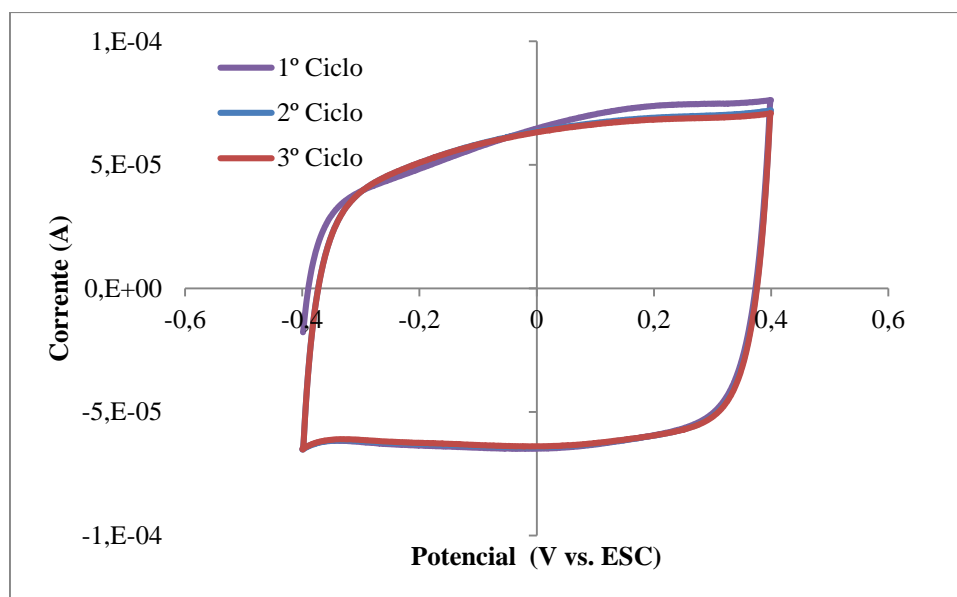


Figura 40 – Caracterização voltamétrica do filme PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A reprodutibilidade e reversibilidade do processo de conversão deste polímero é claramente ilustrada na Figura 41, que representa a variação da carga com o potencial de eléctrodo. De salientar que toda a carga gerada em oxidação é quantitativamente consumida em redução atingindo sempre o mesmo valor inicial ciclo após ciclo. Esta é outra característica muito desejada mas poucas vezes conseguida de eléctrodos para baterias, em que a carga de oxidação é absolutamente igual à carga de redução.

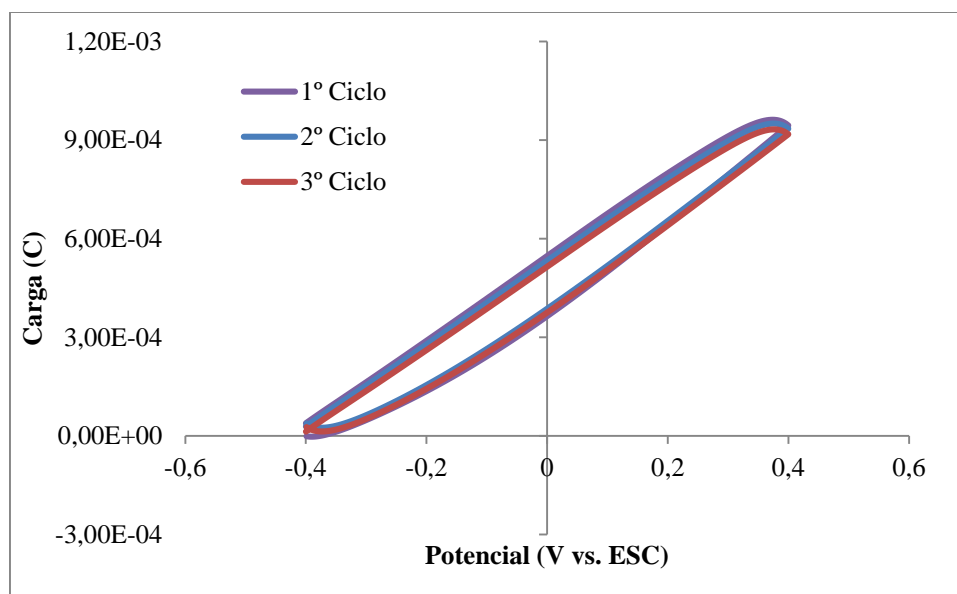


Figura 41 – Variação da carga com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Os ensaios de caracterização electroquímica dos processos redox do filme de PEDOT:PSS crescido potenciostaticamente foram acompanhados por medidas microgravimétricas sendo a variação da frequência registada durante os ensaios apresentada na Figura 42.

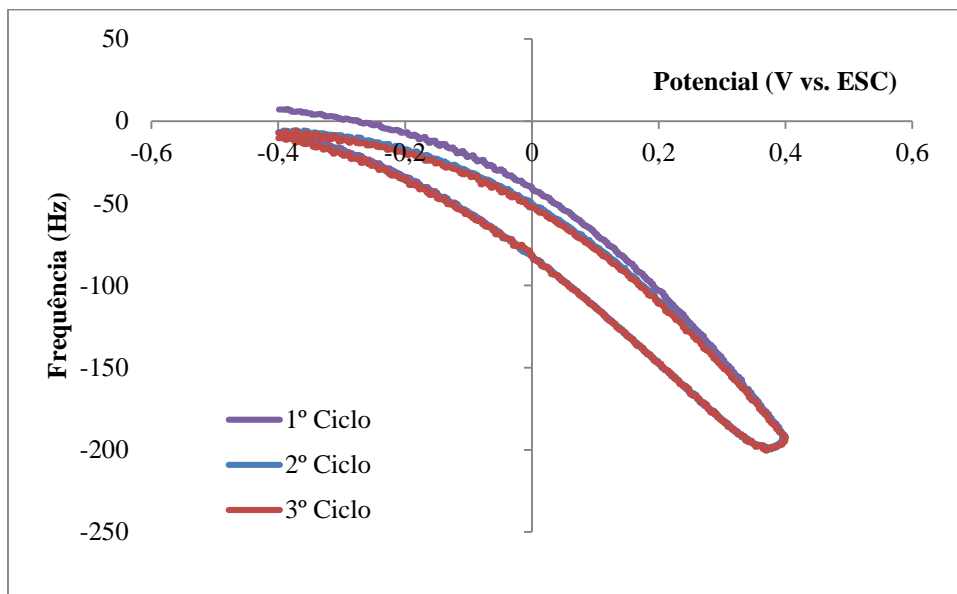


Figura 42 – Variação da frequência de vibração do eléctrodo modificado com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Convém recordar que esta variação de frequência é inversamente proporcional à variação de massa. Observa-se pela figura que existe, efectivamente, uma diminuição da frequência durante a oxidação o que implica naturalmente um aumento de massa nessa mesma fase, que pode ou não ser devido à incorporação de aniões. No entanto não se pode descuidar a eventual participação do solvente. Com efeito, este aumento de massa pode ser devido à incorporação de solvente por parte do polímero - pois na fase de oxidação este aumenta de volume [43] - associado ou não à eventual incorporação de aniões.

O que se desejaria ver neste resultado era um aumento de frequência (e logo uma diminuição de massa) para que na fase anódica houvesse a indicação de uma possível expulsão de ião lítio, que depois fosse incorporado na redução. No entanto a massa molar do lítio é bastante baixa ($6,9 \text{ g mol}^{-1}$) e a sua eventual expulsão em oxidação poderá ser mascarada pela entrada das mais pesadas moléculas de solvente. De referir que, com este mesmo electrólito, foi calculada uma proporção relativa de 10 a 36 moléculas de solvente por cada *site* do polímero oxidado (que corresponderia à ejeção de um ião lítio). [43]

De forma a avaliar a rapidez do processo de carga e descarga do filme polimérico foram efectuados ensaios de duplo impulso potenciostático entre o estado reduzido e oxidado do polímero, com a duração de 4 segundos em cada impulso de potencial. Na Figura 43 apresentam-se os cronoamperogramas registados durante dois ciclos de carga/descarga realizados. Verifica-se que quer os processos de carga como os de descarga são bastante rápidos e que são conseguidos a cerca de 100% num intervalo de cerca de dois segundos. Este resultado mostra a que a cinética de carga e de descarga do polímero é altamente atractiva para aplicação em baterias, tanto mais que se trata de um filme com uma espessura apreciável.

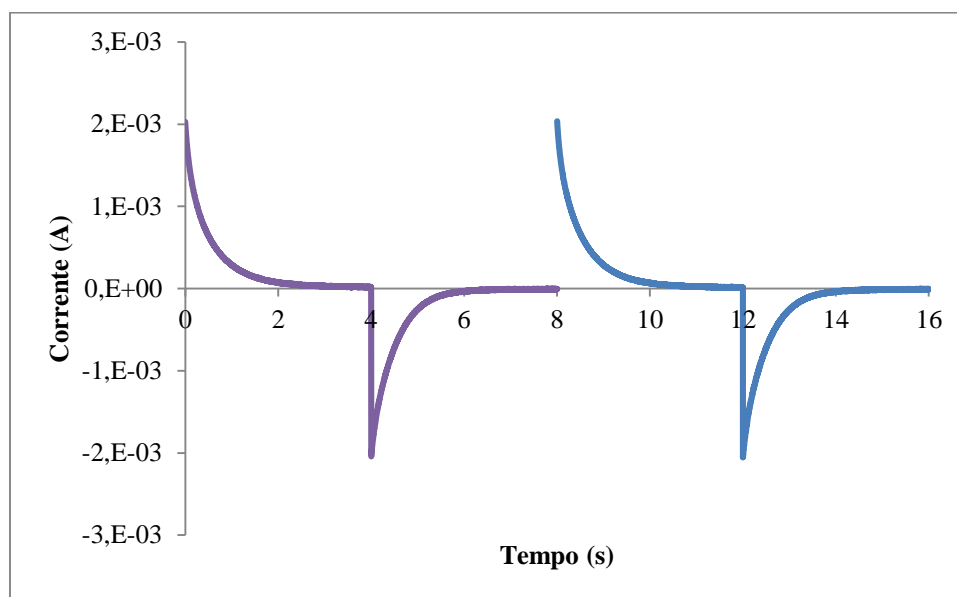


Figura 43 – Evolução da corrente ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos. $E_{cat} = -0,4V$; $E_{an} = 0,4V$.

Na Figura 44 encontra-se a evolução da carga ao longo do tempo durante dois ciclos de carga/descarga realizados no mesmo período de 4 segundos. De relevar que a quantidade de carga transferida nestes ensaios bastante rápidos (1 mC em cada processo) é igual ao valor registado durante a conversão potenciodinâmica (vd. Figura 41) em que cada processo tomou 16 segundos (800 mV percorridos à velocidade de 50 mVs^{-1}).

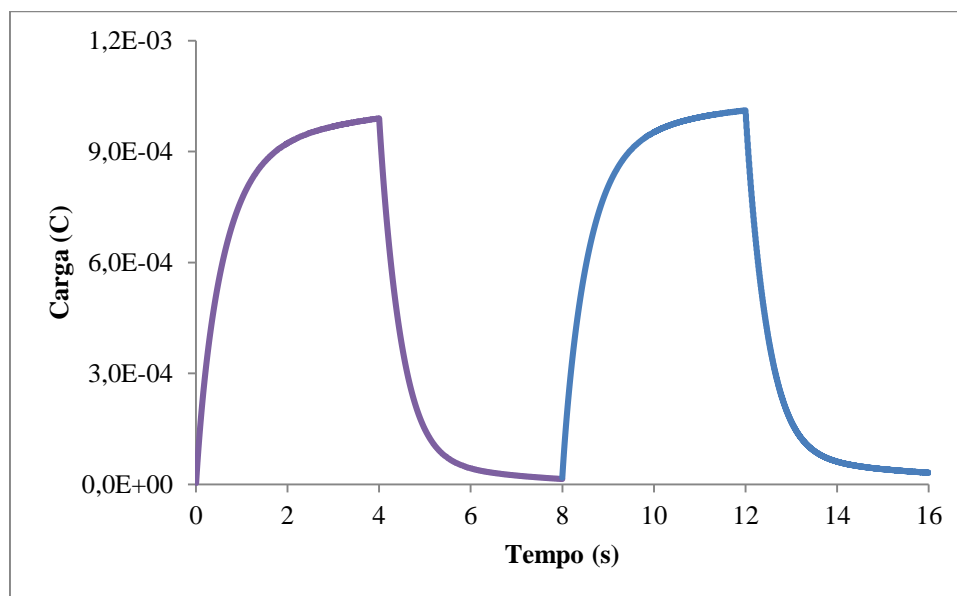


Figura 44 – Evolução da carga ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos. $E_{cat} = -0,4V$; $E_{an} = 0,4V$.

Na Figura 45 apresenta-se a evolução da variação da frequência de vibração do eléctrodo com o tempo. Como anteriormente (vd. Figura 41), observa-se uma diminuição de frequência correspondente a um aumento de massa de cerca de 370 ng de material em oxidação e expulsão precisamente da mesma massa em redução.

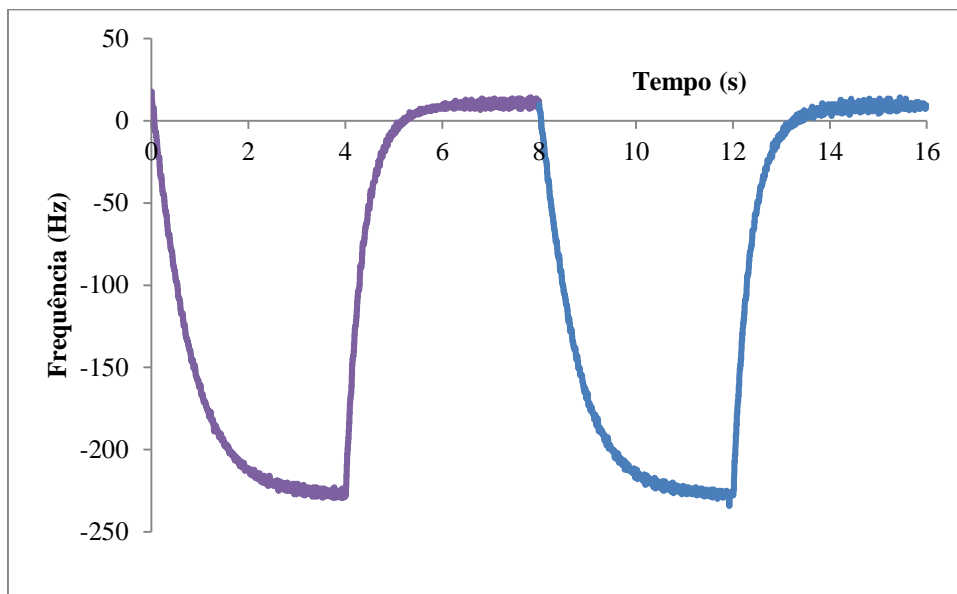


Figura 45 – Evolução da frequência de vibração ao longo do tempo para ciclos de carga/descarga de 4 segundos.
 $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$.

Uma vez que os ensaios efectuados revelam uma reprodutibilidade da resposta assinalável, a metodologia de duplo impulso foi estendida por 100 ciclos para avaliar da capacidade dos filmes a múltiplos estágios de carga/descarga estando o cronoamperograma e cronofrequenciograma respectivo apresentado na Figura 46.

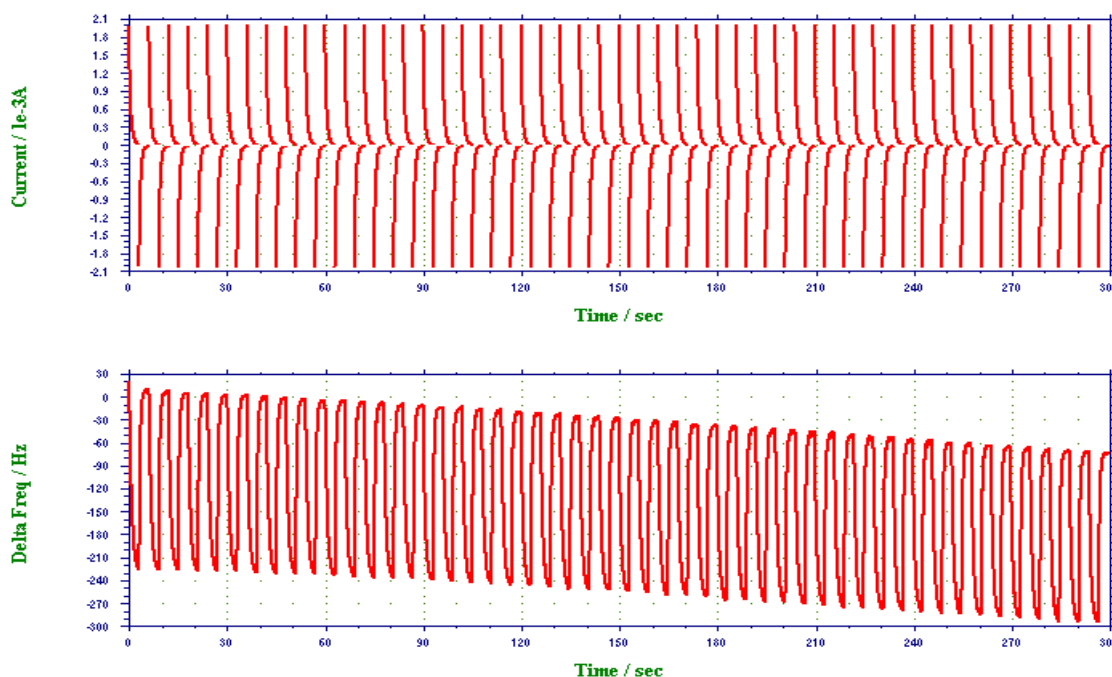


Figura 46 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. $E_{\text{cat}} = -0,4\text{V}$; $E_{\text{an}} = 0,4\text{V}$; largura de impulso de 3 s.

O resultado obtido ultrapassou as expectativas pois mostra uma reprodutibilidade na resposta electroquímica e de variação de massa absolutamente surpreendente para um ensaio tão exigente como 50 ciclos completos de carga/descarga ultra rápida (3 segundos em cada um dos processos) e de forma abrupta. A resposta electroquímica é absolutamente constante durante todo o ensaio e o *drift* natural na resposta da microbalança não esconde a constância da massa trocada em cada ciclo.

Na Figura 47 apresenta-se em pormenor a informação registada durante os primeiros e os ciclos finais que estão representados na Figura 46.

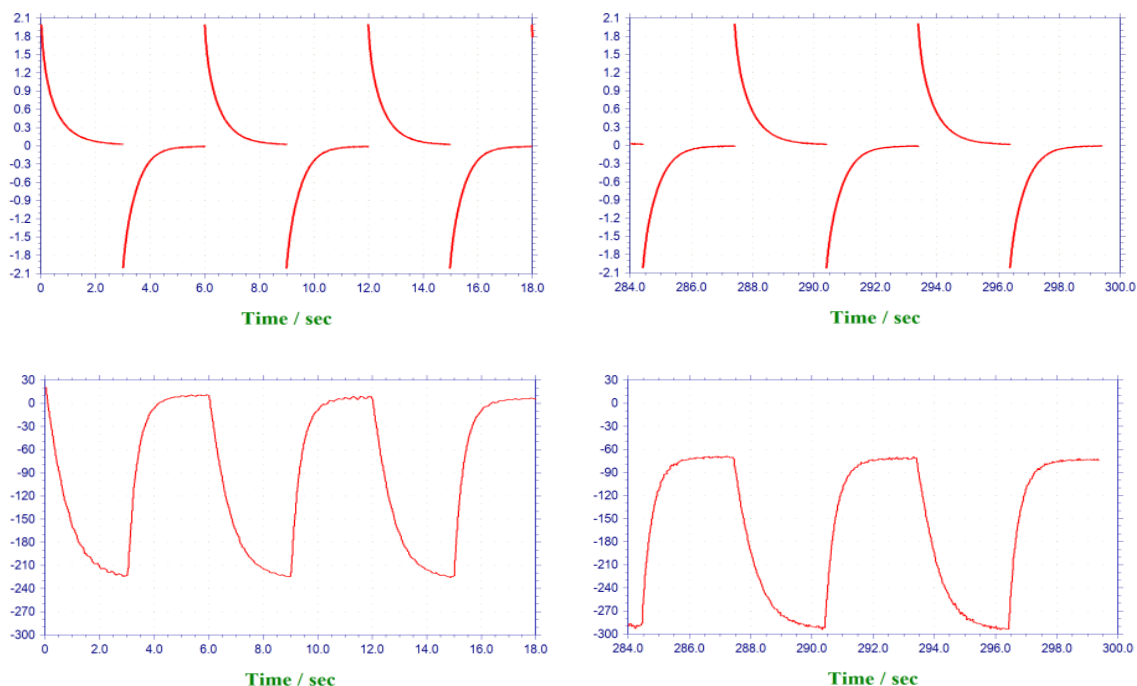


Figura 47 – Detalhe da resposta conseguida nos primeiros e últimos impulsos de potencial ilustrados na Figura 46.

Perante a reprodutibilidade evidenciada pelos resultados anteriores, foi decidido submeter o eléctrodo modificado a novo conjunto de mais 100 ciclos de carga/descarga, estando o resultado apresentado na Figura 48.

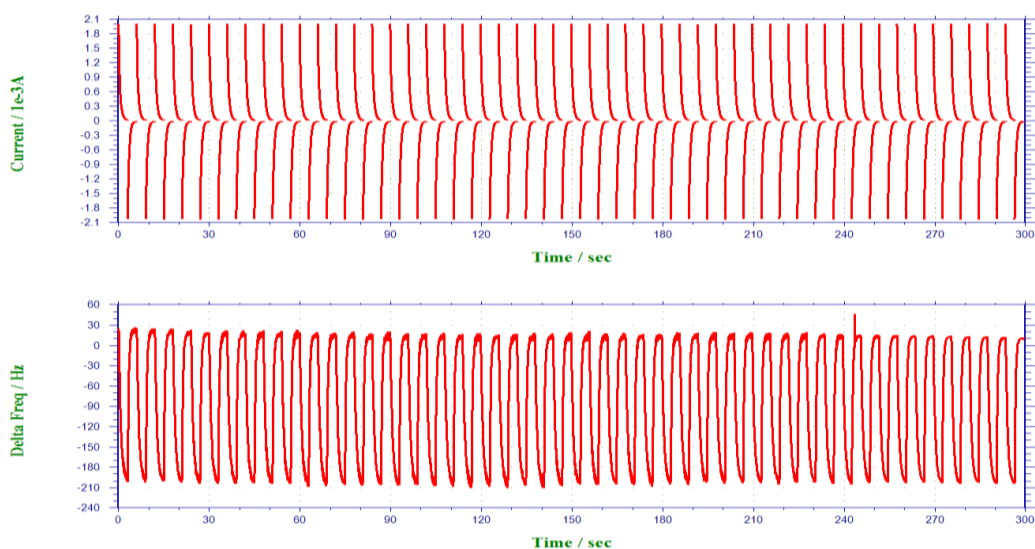


Figura 48 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante um segundo conjunto de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciostaticamente. $E_{cat} = -0,4V$; $E_{an} = 0,4V$; largura de impulso de 3 s.

À semelhança do resultado ilustrado na Figura 46, um segundo conjunto de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga intensivas do polímero, revelaram uma incrível estabilidade do material quer a nível de resposta electroquímica quer no que concerne à transferência de massa. Após 100 ciclos completos de carga/descarga (correspondentes a 200 impulsos de potencial) em condições extremas (carga e descargas completas em curtos períodos de tempo por aplicação abrupta de potencial), observou-se uma redução do desempenho inicial de apenas 8,5% quer na carga como na massa transferida.

Analisou-se também o desempenho do filme crescido potenciodinamicamente usando a mesma metodologia. O comportamento redox deste filme está representado na Figura 49 e revela características em tudo semelhantes às já registadas para o filme preparado a potencial constante. Com efeito apresenta a mesma “forma de borboleta” e um comportamento bastante capacitivo. Pode, numa primeira análise, dizer-se que este material é muito comparável ao que foi sintetizado por via potencioestática ainda que tenha uma electroactividade cerca de 3 vezes menor. Esse aspecto dever-se-á também reflectir na quantidade de carga e massa transferidas durante a conversão redox do polímero.

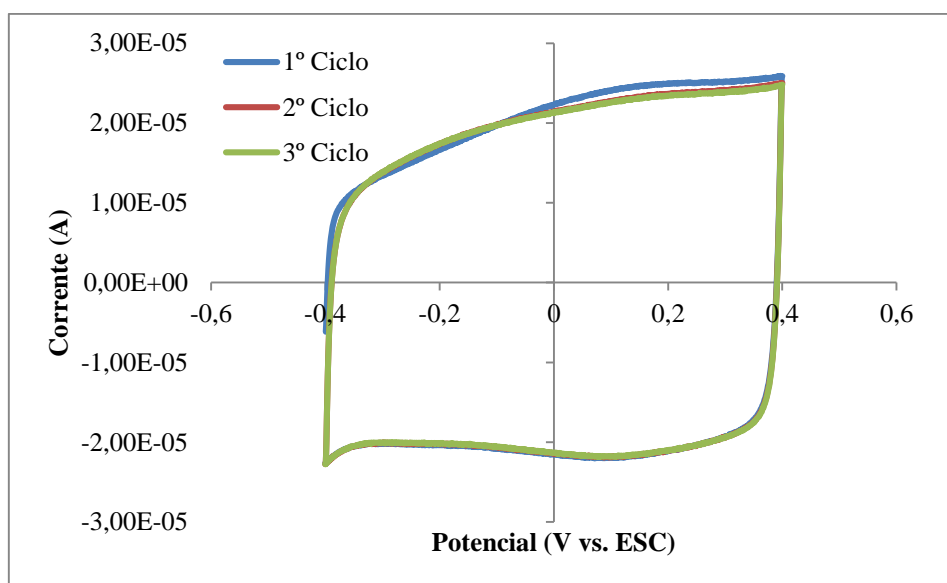


Figura 49 – Caracterização voltamétrica do filme PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Com efeito, e como mostrado na Figura 50 e na Figura 51, a evolução da variação da carga e da massa transferida durante a caracterização electroquímica é qualitativamente comparável à observada na Figura 41 e na Figura 42. Os valores de carga e de massa observados são cerca de um terço dos registados com o filme crescido em modo potencioestático, na mesma proporção dos monitorizados na electroactividade dos filmes. De notar, no entanto, uma reprodutibilidade ligeiramente menor nas variações de carga e de massa em ciclos consecutivos, nomeadamente no estabelecimento das condições iniciais de cada ciclo.

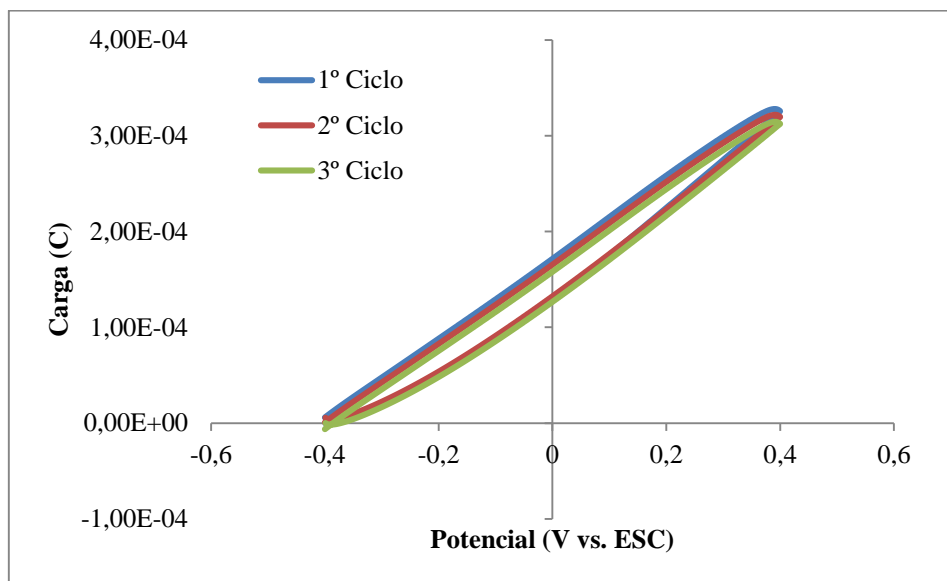


Figura 50 – Variação da carga com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Já na Figura 51 tem-se para a mesma conversão redox a variação de frequência.

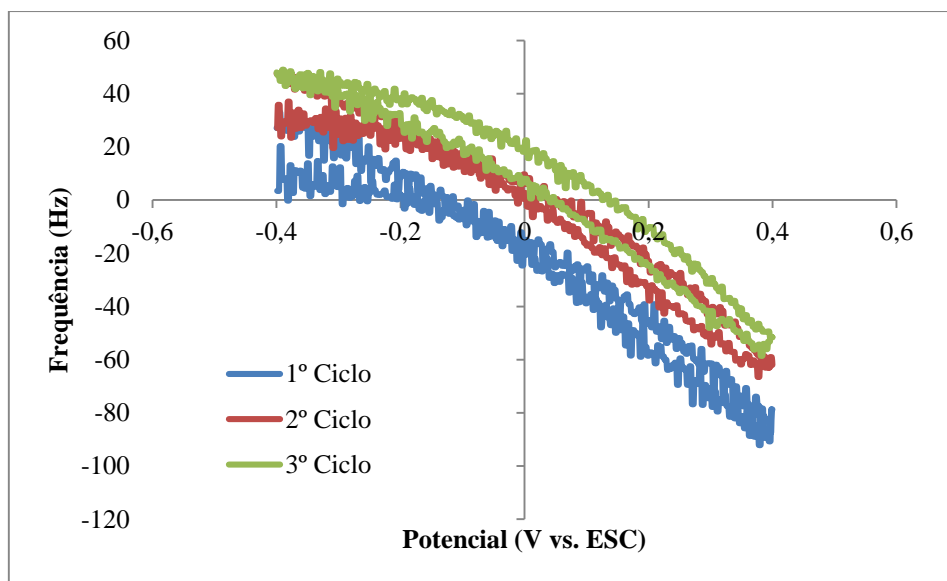


Figura 51 – Variação da frequência de vibração do eléctrodo modificado com o potencial durante a caracterização voltamétrica do PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. 0,1M LiClO₄ em CH₃CN; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Também no filme crescido no modo potenciodinâmico a variação de frequência é negativa durante a oxidação, o que corresponde a um aumento de massa. Como dito anteriormente o que se desejaria era que houvesse uma diminuição de massa, para que na fase anódica houvesse a indicação de uma possível expulsão de íão lítio. (correspondente à carga da bateria), que seria depois incorporado na redução (correspondente à descarga da bateria).

A reprodutibilidade da conversão deste filme quando sujeito a múltiplos processos de carga/descarga em condições extremas foi também avaliado estando representado na Figura 52 o cronoamperograma e cronofrequenciograma obtidos num ensaio de 100 impulsos de potencial entre o estado reduzido (-400 mV) e oxidado (400 mV) com larguras de impulso de 2 segundos.

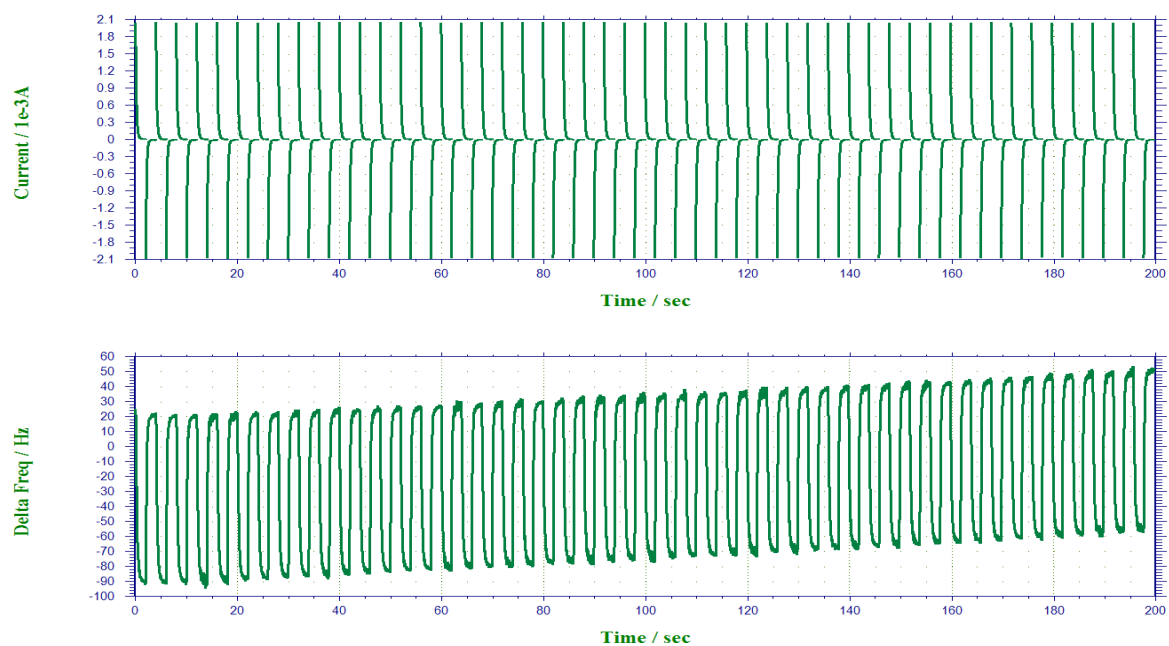


Figura 52 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodynamicamente. $E_{cat} = -0,4V$; $E_{an} = 0,4V$; largura de pulso de 2 s.

Mais uma vez, o polímero exibe uma assinalável reprodutibilidade na sua resposta electroquímica e de transferência de massa, neste caso para o filme crescido potenciodynamicamente. Este mesmo aspecto é claramente evidenciado na Figura 53 onde são mostrados com maior detalhe os perfis temporais de corrente e frequência correspondentes aos ciclos iniciais e finais deste ensaio.

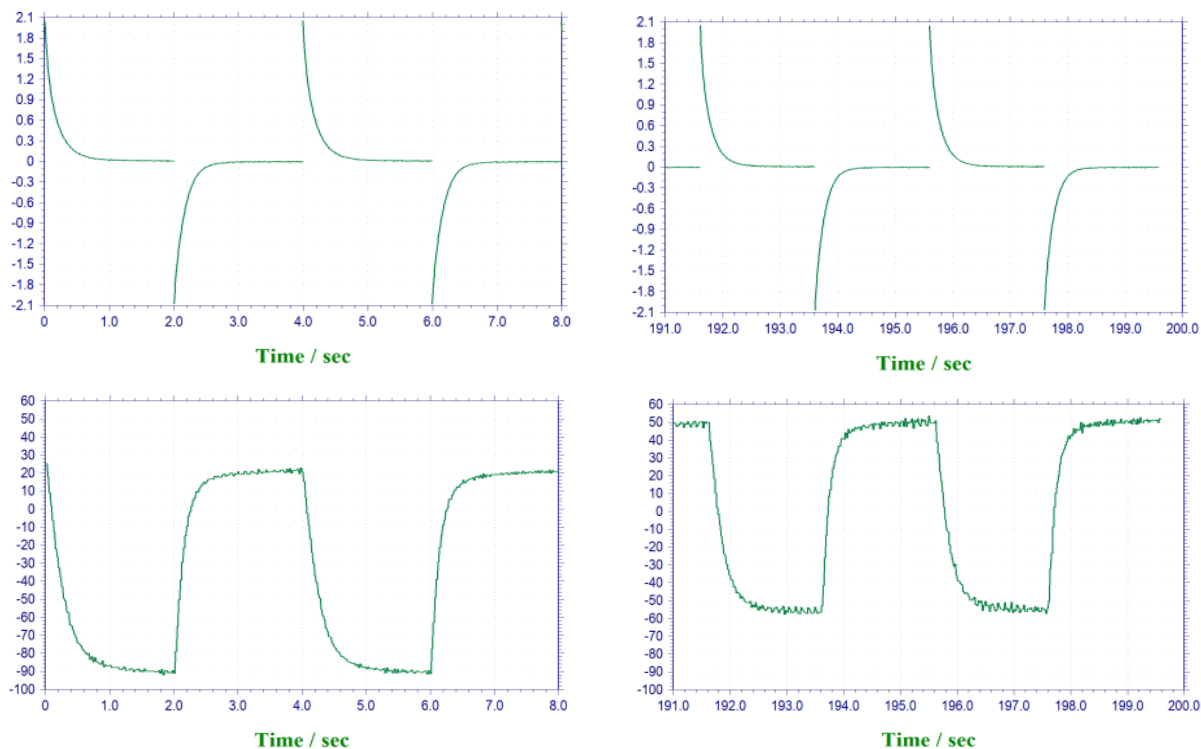


Figura 53 – Detalhe da resposta conseguida nos primeiros e últimos impulsos de potencial ilustrados na Figura 46.

Esta figura mostra que apesar do *drift* da microbalança, perfeitamente normal na sua magnitude para este tempo de ensaio, existe uma grande constância dos valores registados durante tão exigentes condições de carga e descarga do filme polimérico.

Uma vez mais, para tentar avaliar os limites da reversibilidade e reprodutibilidade da conversão deste filme, foi efectuado uma nova série de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do polímero, estando os resultados representados na Figura 54.

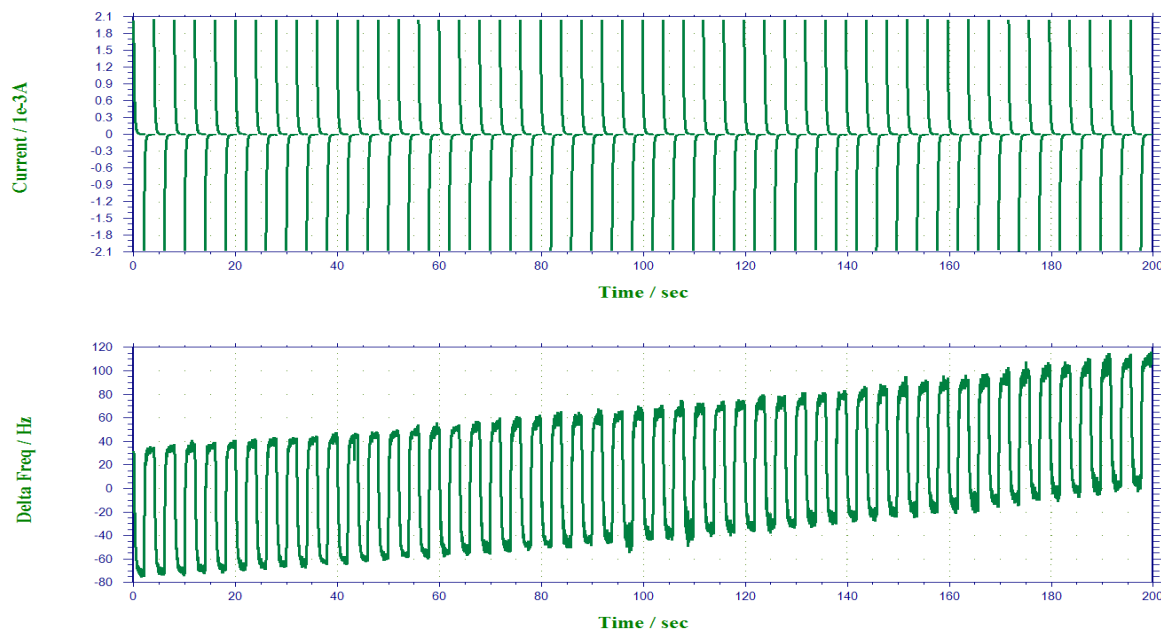


Figura 54 – Variação de corrente (em cima) e de frequência (em baixo) durante um segundo conjunto de 100 impulsos de potencial correspondentes à carga e descarga do filme de PEDOT:PSS sintetizado potenciodinamicamente. $E_{cat} = -0,4V$; $E_{an} = 0,4V$; largura de impulso de 2 s.

Após os 200 impulsos de potencial que promovem a total oxidação e redução do filme de PEDOT:PSS em intervalos de tempo de 2 segundos, o polímero revelou uma quebra no seu desempenho de 4,5% o que é assinalável. Este valor é inferior ao registado com o filme crescido a potencial constante, o que se deverá dever ao facto de se tratar de um filme mais fino (menor electroactividade) e, portanto, reter menos carga.

3.4. Estudo do Comportamento Redox do PEDOT:PSS por PBD

Os resultados conseguidos por microbalança electroquímica de cristal de quartzo indicaram um aumento de massa que acompanha o processo anódico (com completa reposição no processo inverso), não sendo no entanto conclusivos quanto ao facto de tal aumento de massa se dever à incorporação de solvente e/ou à inclusão de iões perclorato como compensadores de carga durante a oxidação do polímero. A técnica de Efeito Miragem pode contribuir decisivamente para esclarecer este aspecto pois, como descrito na secção 2.4, não é sensível aos fluxos de solvente.

O estudo da conversão redox dos filmes de PEDOT:PSS acompanhados pela técnica de PBD foram efectuados em soluções 0,1M de LiClO_4 em carbonato de propileno. Como já discutido anteriormente, a natureza do solvente não deverá interferir com os fluxos iónicos, do e para o filme, decorrentes da manutenção da electroneutralidade do polímero durante a sua conversão redox. A escolha deste solvente prende-se com o facto de ser este o utilizado em baterias de íão lítio, por razões de estabilidade.

A Figura 55 mostra o voltamograma registado durante a conversão redox do filme de PEDOT:PSS sintetizado por via potenciodinâmica, assim como a deflexão do feixe laser simultaneamente monitorizada.

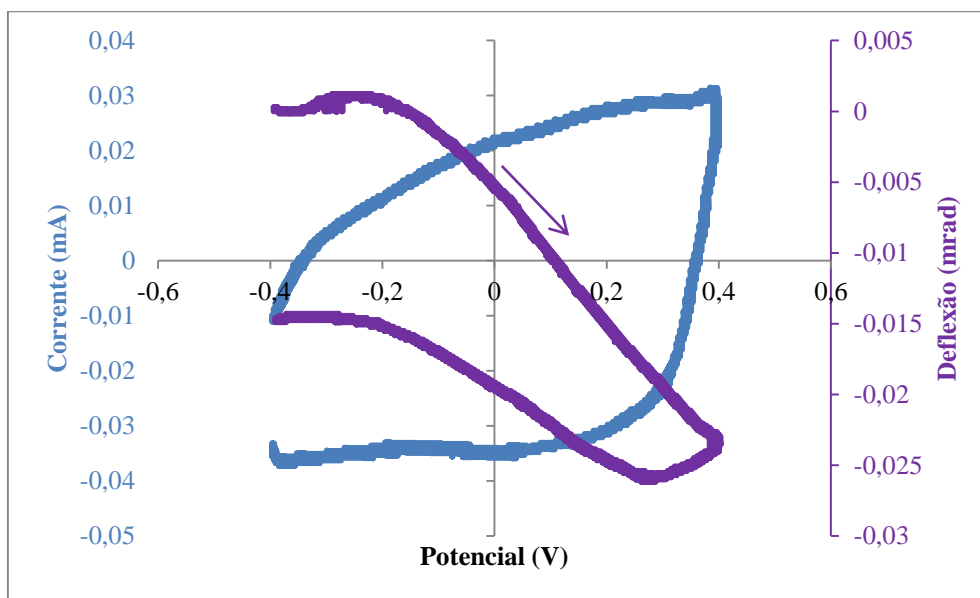


Figura 55 – Voltamograma e deflectograma simultaneamente registados durante a caracterização do comportamento redox do filme PEDOT:PSS crescido em modo potenciodinâmico. 0,1M LiClO_4 em $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ao contrário do que se poderia esperar unicamente por análise dos dados conseguidos por EQCM, o resultado registado por deflexão de feixe laser mostram inequivocamente que o fluxo de transferência de massa associado à transferência de carga (envolvendo exclusivamente iões) é dominado pela expulsão de iões durante a oxidação e sua incorporação durante a redução. Com efeito assiste-se a uma deflexão de sinal negativo durante o varrimento anódico (espécies a abandonar o filme), invertendo essa tendência no varrimento catódico de potencial (incorporação de espécies no filme). Assim, a maior contribuição para o observado acréscimo de massa nos ensaios de EQCM dever-se-á principalmente a fluxos de solvente que não afectam os movimentos das espécies carregadas, esses sim determinantes para a potencial aplicação destes materiais em baterias.

Durante a oxidação, sendo o fluxo dominado pela expulsão de espécies, estas corresponderão a iões lítio que abandonam o polímero para preservar a electroneutralidade do sistema, uma vez que este está a ficar positivo (corresponde ao processo de carga do cátodo da bateria). Já no processo de redução do polímero o sentido do fluxo iónico é o inverso, e portanto corresponderá à incorporação maioritária de iões lítio no polímero para compensar o excesso de carga negativa do PSS imobilizado, uma vez que a matriz polimérica se reduz e perde a sua carga positiva (corresponde ao processo de descarga do cátodo da bateria).

Também a conversão electroquímica do filme sintetizado por via potenciostática foi analisado recorrendo a esta técnica, estando o correspondente voltamograma e deflectograma simultaneamente registados, presentes na Figura 56. Também neste caso se observa um fluxo de espécies iónicas dominado pela expulsão de espécies (ião lítio) em oxidação sendo posteriormente incorporadas na redução do polímero.

O facto do fluxo iónico dominante ser o correspondente ao ião lítio durante a conversão redox do polímero, não significa que o ião perclorato não participe também na dopagem e dedopagem da matriz. A contribuição deste contra-ião na conversão do polímero penaliza o desempenho do eléctrodo na directa medida da sua participação relativa.

Para aferir da contribuição relativa de cada fluxo iónico é necessário recorrer à convolução temporal do sinal de miragem, utilizando para tal as funções de transferência como descrito na secção 2.4 e que são apresentadas na Figura 57.

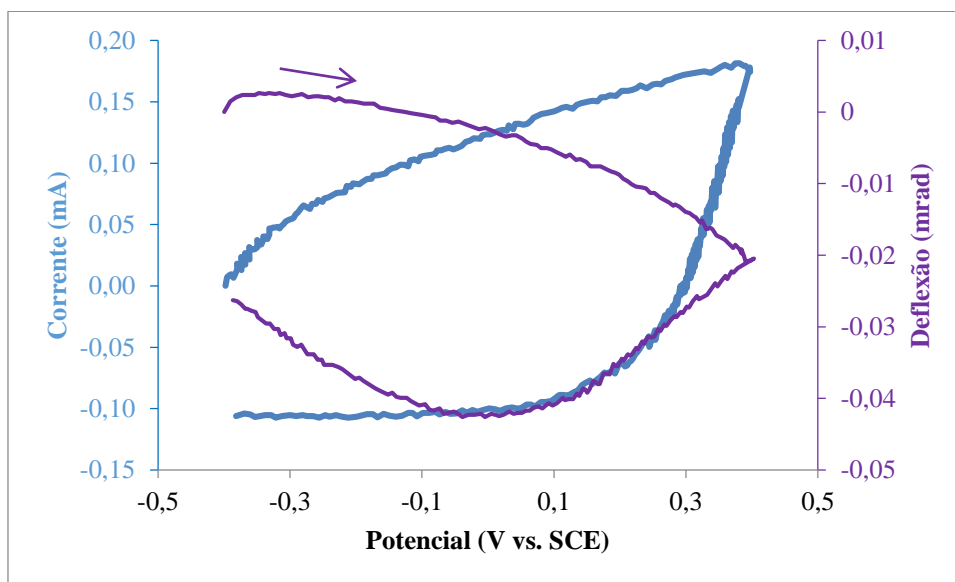


Figura 56 – Caracterização do filme PEDOT:PSS crescido em modo potenciostático e deflexão.

Para o estabelecimento das funções de transferência foram utilizados os valores de $x = 143 \text{ } \mu\text{m}$, $D_{\text{Li}^+} = D_{\text{ClO}_4^-} = D_{\text{LiClO}_4} = 2.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

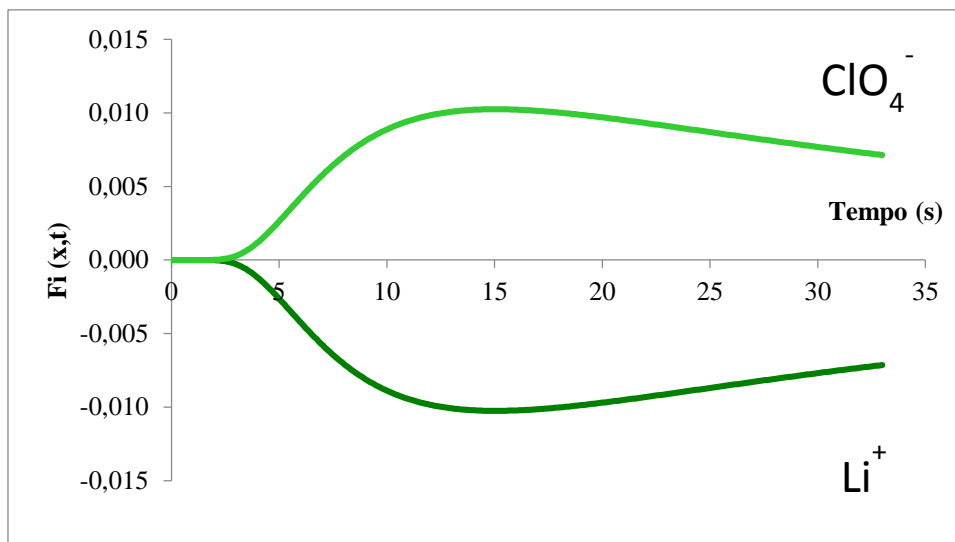


Figura 57 – Funções de transferência empregues neste trabalho considerando difusão linear semi-infinita das espécies iónicas.

A convolução temporal foi efectuada directamente sobre os valores de corrente registados no voltamograma mas representados em função do tempo, por forma a manter a compatibilidade matemática. Através do factor de escala (vd. Secção 2.4), a representação de i vs. t convoluída transforma-se em θ vs. t , o que permite fazer o ajuste do deflectograma convoluído ao experimental e assim determinar os valores da contribuição relativa de cada fluxo através dos parâmetros k_{Li^+} e $k_{\text{ClO}_4^-}$ (sabendo que $k_{\text{Li}^+} + k_{\text{ClO}_4^-} = 1$). Os valores dos parâmetros envolvidos no estabelecimento do factor de escala foram determinados experimentalmente ($n = 1.4189$; $dn/dc = 11.1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$). O resultado conseguido por aplicação desta ferramenta matemática encontra-se ilustrado na Figura 58.

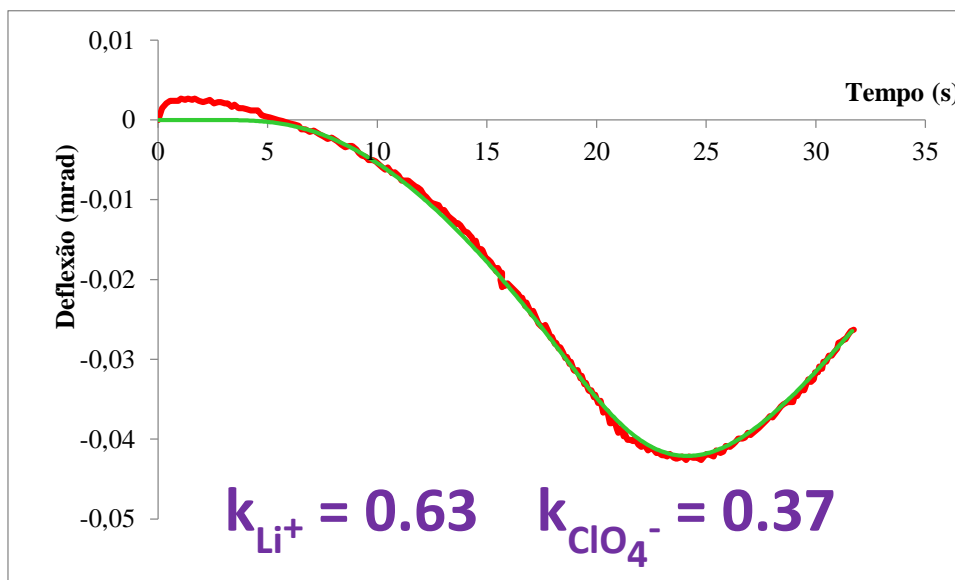


Figura 58 – Deflectograma experimental (vermelho) e corrente convoluída (verde) em função do tempo, correspondentes à caracterização dos processos redox do filme apresentada na Figura 56.

Esta metodologia matemática permitiu um ajuste assinalável da corrente eléctrica convoluída ao deflectograma experimental, para valores de 63% de participação do ião lítio e 37% de ião perclorato no fluxo iónico compensador de carga durante a conversão do polímero.

Finalmente, a Figura 59 mostra a representação de ambas as curvas (deflexão e corrente convoluída) mas agora em função do potencial e que corresponde ao resultado dos fluxos iónicos na deflecção do feixe durante o ensaio voltamétrico.

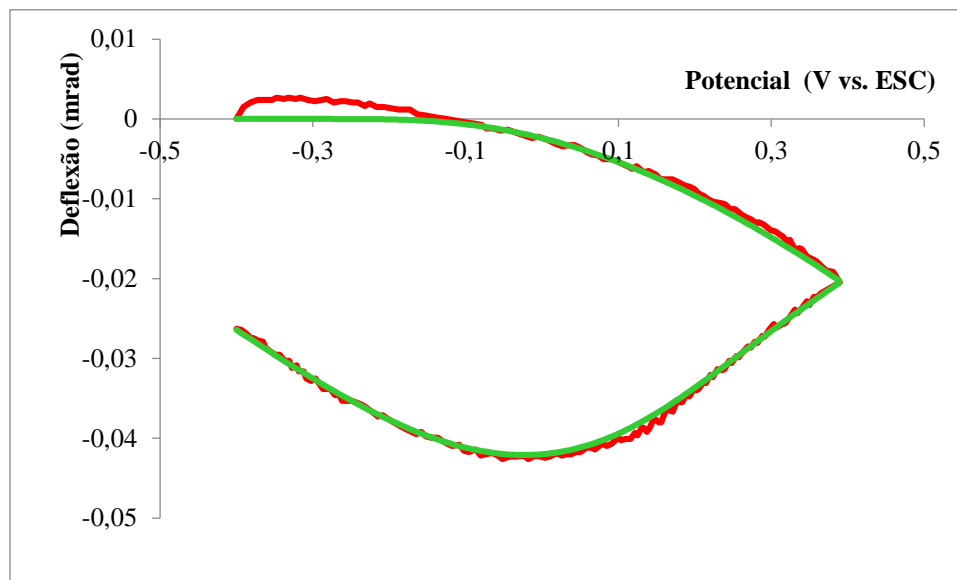


Figura 59 – Deflectograma experimental (vermelho) e corrente convoluída (verde) em função do potencial, correspondentes à caracterização dos processos redox do filme apresentada na Figura 56.

Conclui-se assim que cerca de 2/3 da carga total envolvida na dopagem e dedopagem do PEDOT:PSS é compensada pela participação dos catiões lítio, o que é um resultado muito acima das expectativas iniciais e espelha a enorme potencialidade deste material como cátodo de baterias de ião lítio.

Capítulo 4 – Conclusões

Este estudo incidiu na preparação de filmes de Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(estirenosulfonato) e avaliação do seu potencial para aplicação em cátodos de baterias de ião lítio. Os filmes foram sintetizados em meio aquoso e a sua conversão electroquímica foi estudada em meio orgânico contendo perclorato de lítio como electrólito de suporte.

O acompanhamento elipsométrico do processo de formação do filme polimérico em modo potenciostático permitiu aferir que o material pode ser modelado como uma fase homogénea com uma espessura na ordem dos 500 nm nas condições de ensaio empregues (potencial aplicado de 900 mV durante 120 s). As propriedades ópticas do polímero indicam que essa fase homogénea é relativamente porosa (baixo índice de refração) e com elevada condutividade (baixo coeficiente de extinção). O estudo elipsométrico foi ainda estendido ao crescimento potenciodinâmico destes filmes. A análise desses resultados permitiu identificar o intervalo de potencial onde ocorrem as modificações estruturais relevantes da matriz polimérica, decorrentes dos fluxos de massa resultantes do processo de conversão redox. Estabeleceu-se assim um intervalo de potencial compreendido entre -400 e 400 mV para a investigação da conversão electroquímica dos filmes.

No estudo dos fenómenos envolvidos durante a conversão redox dos filmes poliméricos por electrogravimetria, identificou-se um significativo aumento de massa do eléctrodo modificado durante a oxidação do polímero sendo quantitativamente expelida na descarga catódica. Esta investigação permitiu ainda concluir que, apesar da elevada espessura do polímero, a conversão do filme é extremamente rápida (da ordem de 2s) independentemente do seu modo electroquímico de crescimento. Ensaio exaustivos simulando cargas e descargas sucessivas do polímero em condições extremas de utilização, revelaram um material excepcionalmente estável e com reprodutibilidade assinalável no que concerne à carga e massa transferida em ciclos consecutivos. Após 200 ciclos de carga/descarga nestas condições, os filmes revelaram perdas de desempenho inferiores a 10%.

A investigação dos processos de fluxo de carga associados exclusivamente à transferência electrónica (não considerando o solvente) efectuados por efeito miragem, revelou a participação maioritária do ião lítio neste processo (63%). Este valor foi obtido por convolução temporal dos dados experimentais.

Os resultados conseguidos neste trabalho, nomeadamente a extensão de participação do lítio nos processos redox do polímero, assim como a incrível robustez e reprodutibilidade da sua conversão electroquímica, claramente evidenciam o elevadíssimo potencial que este material apresenta para a sua utilização como cátodo em baterias de ião lítio.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Moller, "Electric Fish," *BioScience*, vol. 45, n.º 11, pp. 794-796, 1991.
- [2] J. V. Stewart, *Intermediated Electromagnetic Theory*, World Scientific, 2001, p. 50.
- [3] R. S. Kirby, *Engineering in History*, Courier Dover Publications, 1990, pp. 331-333.
- [4] "Encyclopedia Britannica," [Online]. Available: <http://www.britannica.com/biography/John-Frederic-Daniell>. [Acedido em 02 12 2015].
- [5] "Battery Facts," [Online]. Available: <http://www.batteryfacts.co.uk/BatteryHistory/Leclanche.html>.
- [6] "Unexplained Mysteries," [Online]. Available: <https://web.archive.org/web/20110927131325/http://www.unexplained-mysteries.com/gallery/images/1854/baghdad-battery>. [Acedido em 02 Dezembro 2015].
- [7] "Battery University," [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented. [Acedido em 02 Dezembro 2015].
- [8] "BBC News," [Online]. Available: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/2804257.stm>. [Acedido em 02 Dezembro 2015].
- [9] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li e Y. Ding, "Progress in electrical energy storage system: A critical review," *Progress in Natural Science*, vol. 19, pp. 291-312, 2009.
- [10] D. X. Chen. [Online]. Available: <https://cas.umkc.edu/chemistry/chen.asp>. [Acedido em 03 Dezembro 2015].
- [11] M. Wakihara e O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998.
- [12] M. Yoshio, R. J. Brodd e A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries Science and Technologies*, New York: Springer Science+Business Media, 2009.
- [13] "epec build to print electronics," [Online]. Available: <http://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html>. [Acedido em 03 Dezembro 2015].
- [14] "PowerTech systems," [Online]. Available: <http://www.powertechsystems.eu/home/tech-corner/lithium-ion-battery-advantages/>. [Acedido em 03 Dezembro 2015].
- [15] "Statista," [Online]. Available: <http://www.statista.com/statistics/309579/lithium-ion-battery-market-estimation/>. [Acedido em 02 Dezembro 2012].
- [16] [Online]. Available: <http://image.slidesharecdn.com/executivesummaryandmoreforgloballithium-ionbatteries-140804110025-phpapp02/95/global-demand-for-lithiumion-batteries-6-638.jpg?cb=1407150472>. [Acedido em 03 Dezembro 2015].
- [17] G.-A. Nazri e G. Pistoia, *Lithium Batteries: science and technology*, Springer, 2003.
- [18] A. O. Teixeira, Â. N. Araújo, C. F. Almeida, D. M. Abreu, I. A. Oliveira, J. E. Martins e J. B. Fonseca, "Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto," [Online]. Available:

http://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/relat_MIEQ05.pdf. [Acedido em 03 Dezembro 2015].

- [19] B. Scrosati, "Conducting Polymers: advanced materials for new design, rechargeable lithium batteries," *Polymer International*, vol. 47, n.º 1, pp. 50-55, September 1998.
- [20] A. I. Melato, M. H. Mendonça e L. M. Abrantes, "Effect of the electropolymerisation conditions on the electrochemical, morphological and structural properties of PEDOT films," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, pp. 417-426, 2009.
- [21] T. Stocker, A. Kohler e M. R., "Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining measurements with impedance spectroscopy," *Journal of polymer science part B: polymer physics*, vol. 50, n.º 14, pp. 976-983, 2012.
- [22] J. Ge e B. Singh, 25 Outubro 2007. [Online]. Available: <http://www.google.com/patents/US20070246689>. [Acedido em 03 Dezembro 2015].
- [23] J. Li, J. Liu, J. Zhang e H. Sun, "Influence of MWCNTs Doping on the Structure and Properties of PEDOT:PSS Films," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2009, n.º Article ID 650509, p. 5 pages, 2009.
- [24] Instrumental Methods In Electrochemistry, Chichester, England: Southampton Electrochemistry Group/Ellis Horwood Limited, 1985.
- [25] R. J. Forster e W. D. A., "Voltammetry," em *Encyclopedia of Analytical Science (2nd Edition)*, Dublin, Elsevier Ltd., 2005, pp. 181-188.
- [26] E. a. M. E. g. -. U. o. Cambridge, "Department of Chemical Engineering and Biotechnology," 2015. [Online]. Available: <http://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/teaching-notes/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles>. [Acedido em 24 Setembro 2015].
- [27] G. A. Mabbott, "An Introduction to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 60, n.º 9, pp. 697-702, 1983.
- [28] C. O'Sullivan e G. Guilbault, "Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 14, n.º 8-9, pp. 663-670, 1999.
- [29] M. C. Dixon, "Quartz Cristal Microbalance with Dissipation Monitoring: Enabling Real-Time Characterization of Biological Materials and Their Interactions," *Journal Of Biomolecular Techniques*, vol. 19, n.º 3, pp. 151-158, 2008.
- [30] [Online]. Available: <http://psychoblondies.com/wp-content/uploads/2015/05/Cristal.jpg>. [Acedido em 14 Julho 2015].
- [31] K. A. Marx, "Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface," *Biomacromolecules*, vol. 4, n.º 5, pp. 1099-1120, 2003.
- [32] C. Barbero e M. Miras, "Probe Beam Deflection: A Novel In-Situ Electrochemical Technique," *The Journal of the Argentine Chemical Society*, vol. 91, n.º 4/6, pp. 1-40, 2003.
- [33] J. P. Matencio, G. A. Moraga e C. Lopez, "Princípio e Utilização da Técnica de Efeito Miragem de Concentração," *Quim. Nova*, vol. 29, n.º 5, pp. 1078-1085, 2006.
- [34] C. A. Barbero, "Ion Exchange at the Electrode/Electrolyte Interface Studied by Probe Beam Deflection Techniques," *Physical Chemistry Chemical Physics*, n.º 9, pp. 1885-1899, 2005.

- [35] G. G. Láng e C. Barbero, “Chapter 10 - Basic Principles of Probe Beam Deflection Techniques,” em *Laser Techniques for the Study of Electrode Processes*, Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 167-198.
- [36] G. Inzelt, “In Situ Combinations of Electrochemistry with Other Techniques,” em *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012, pp. 115-118.
- [37] E. Vieil, K. Meerholz, T. Matencio e J. Heinze, “Mass transfer and convolution: Part II. In situ optical beam deflection study of ionic exchanges between polyphenylene films and a 1:1 electrolyte,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 368, n.º 1-2, pp. 183-191, 1994.
- [38] E. Vieil e C. Lopez, “Quantitative discrimination of mass fluxes at electrochemical interfaces by optical beam deflection,” *Electroanalytical Chemistry*, vol. 466, n.º 2, pp. 218-233, 1999.
- [39] E. Vieil, “Mass transfer and convolution. Part 1. Theory,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 264, n.º 9, pp. 9-15, 1994.
- [40] R. Azzam e N. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*, Universidade de Michigan: North-Holland, 1987, 2010.
- [41] “Trinity College Dublin,” [Online]. Available: <https://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>. [Acedido em 14 Julho 2015].
- [42] A. I. Melato, A. S. Viana e L. M. Abrantes, “Different steps in the electrosynthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on platinum,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 590, 2008.
- [43] L. M. Abrantes, J. P. Correia e A. I. Melato, “An ellipsometric study of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrosynthesis - from the initial stages to thick layers formation,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 646, pp. 75-84, 2010.
- [44] S. Gottesfeld, “Ellipsometry: principles and recent applications in electrochemistry,” A. J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry: a Series of Advances*, vol. 15, 1989.
- [45] J. P. Correia e L. M. Abrantes, “Ellipsometry to Access Structural Information of Electroactive Polymer Films,” *Materials Science Forum*, Vols. %1 de %2455-456, pp. 657-660, 2004.